A.E.C. LABORATORY

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1961
SECHSTES HEFT (SCHLUSSHEFT)
MIT 37 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 8. NOVEMBER 1961

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1961 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.—, DM 122.—, sfr. 124.90, $ 29.—, £ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1961 Inhaltsverzeichnis 6. Heft

Seite

Mlinkó, S. Gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren 833

Mlinkó, S. Gravimetrische Halogenbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren 854

Pietsch, P. ... A. Pichler. Über Extraktionen von Metallverbindungen der Di-n-Butylarsinsäure 860

Dirscherl, A., und **F. Erne.** Mercurimetrische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom im Dezimilligrammbereich 866

Meisel, T., A. Németh und **L. Erdey.** Anwendung der Ringofenmethode zum Nachweis einiger Heteroelemente in organischen Verbindungen 874

Korkisch, J., and **G. E. Janauer.** The Spectrophotometric Determination of Thorium with Eriochrome Black T 880

Schmid, E., F. Grass und **F. Hecht.** Gammaspektrometrische Untersuchungen atmosphärischer Niederschläge auf ihren Gehalt an Radionukliden 884

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren

Von

S. Mlinkó

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juni 1961)

Die erste direkte Sauerstoffbestimmung wurde 1922 von *ter Meulen* ausgearbeitet. Das Prinzip des Verfahrens beruht auf der katalytischen Hydrierung des Sauerstoffs der zu untersuchenden Verbindung und nachfolgender gewichtmäßiger Bestimmung des sich dabei bildenden Wassers. Sauerstoffhaltige Verbindungen zersetzen sich am glühenden Nickelkontakt im Wasserstoffstrom zu Wasser, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und zu einfachen Kohlenwasserstoffen. Die Kohlenstoffoxyde werden an dem im Hydrierrohr untergebrachten Nickelkatalysator zu Wasser und Methan reduziert. Aus stickstoffhaltigen Verbindungen entsteht Ammoniak, aus halogenhaltigen Verbindungen Halogenwasserstoffe. Bei schwefelhaltigen Verbindungen bindet der Nickelkontakt den entstehenden Schwefelwasserstoff in Form von Sulfid.

Auf Grund seiner Erfahrungen stellte *ter Meulen* fest, daß, während Kohlenmonoxyd am Nickelkatalysator quantitativ reduziert wird, beim Hydrieren von Kohlendioxyd der Katalysator nach längerem Gebrauch eine „Ermüdungserscheinung" zeigt, wodurch die erhaltenen Wasserwerte niedriger als die berechneten sind. Zur Verhinderung der „Ermüdungserscheinung" haben *ter Meulen*[2] und andere Verfasser[3,4,5] aktivierte Katalysatoren hergestellt. Sie haben als Katalysatorträger Metalloxyde verwendet, die die Wasserbildung katalysieren, mit Wasserstoff hingegen nur schwer reduzierbar sind. In der Reihe der aktivierten Katalysatoren hat sich der mit Thoriumoxyd aktivierte Nickelkatalysator als überaus wirksam erwiesen. Nach einer gewissen Gebrauchsdauer konnte aber auch dieser Katalysator die quantitative Reduktion des Kohlendioxyds

nicht mehr sicherstellen. Deshalb mußte bei der Analyse die Menge des Kohlendioxyds, die die Katalysatorschicht unverändert durchläuft, berücksichtigt oder einer wiederholten Reduktion unterworfen werden.

Das Makroverfahren *ter Meulens* wurde 1937 durch *J. Lindner* und *W. Wirth*[6] sowie hiervon unabhängig durch *J. Unterzaucher* und *K. Bürger*[7] auch im Mikromaßstab ausgearbeitet. Das Prinzip des Verfahrens wurde im wesentlichen beibehalten, nur bezüglich der Bestimmung des Wassers wurden verschiedene Wege gegangen. *J. Lindner* bestimmte das sich im Verlaufe der Hydrierung bildende Wasser mit einem Naphthyloxychlorphosphin-Reagens titrimetrisch, *J. Unterzaucher* und *K. Bürger* aber in einem Absorptionsrohr besonderer Konstruktion gravimetrisch.

Die verschiedene Aktivität des Nickelkatalysators bei der Reduktion der Kohlenoxyde erschwerte die Weiterentwicklung der *ter Meulens*chen Sauerstoffbestimmung nach einheitlichen Grundsätzen. Die Lebensdauer der Katalysatoren stand mit deren Zusammensetzung und der Art ihrer Herstellung in engem Zusammenhang. Die Katalysatoren mußten im Verlaufe der Untersuchungen von Zeit zu Zeit erneuert werden, wodurch Serienanalysen erschwert wurden. Diesem Umstand war es zuzuschreiben, daß nach der Ausarbeitung der ersten jodometrischen Mikrosauerstoffbestimmung[8,9] diese Verfahren bald im Mittelpunkt des Interesses standen.

Im Zusammenhang mit der *ter Meulens*chen Hydrierung erhob sich die Frage nach dem Grund der Aktivitätsverminderung des Katalysators und damit der unvollständigen Konversion des Kohlendioxyds. Es schien unwahrscheinlich, daß eine wie immer geartete Änderung der Struktur des Katalysators die Konversion des Kohlenmonoxyds und Kohlendioxyds auf verschiedene Weise beeinflussen könnte. Der Grund der Erscheinung mußte nicht in der Strukturänderung des Katalysators, sondern vielmehr im Verhältnis der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen zweierlei Typs gesucht werden.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O$$

haben *S. Mlinkó* und *T. Szarvas* auf Grund thermischer Daten Berechnungen durchgeführt[10]. Während die Geschwindigkeit der Reaktion nach Untersuchungen von *Sabatier* und *Senderens*[11] sowie von *B. Neumann* und *K. Jakob*[12] an Nickelkatalysatoren zwischen 300 und 400° C mit steigender Temperatur rasch zunimmt, nimmt der Wert der Gleichgewichtskonstante gleichzeitig wesentlich ab. Bei 325° C, wo die Reaktionsgeschwindigkeit schon bedeutend ist, ist die Konversion des Kohlendioxyds bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Ausgangsprodukte nicht mehr vollständig. Um zu erreichen, daß in dem Gleichgewichtsgemisch weniger als 0,1% unverändertes Kohlendioxydgas ver-

bleibe, ist im Ausgangsgasgemisch ein 5,2facher Wasserstoffüberschuß nötig. Noch ungünstiger werden die Verhältnisse bei höheren Temperaturen. Eine vollkommene Konversion läßt sich bei 350° C mit einem 5,9fachen, bei 375° C mit einem 6,8fachen und bei 400° C mit einem 8,2fachen Wasserstoffüberschuß erzielen. Es ist wohl verständlich, daß es schwer war, einen so großen Wasserstoffüberschuß während der Pyrolyse sicherzustellen, besonders bei den anfänglichen Makroverfahren, wo etwa 100-mg-Proben einer gleichmäßigen Pyrolyse unterzogen werden mußten.

Im Gegensatz zu der Konversion von Kohlendioxyd ist die Geschwindigkeit der Reaktion

$$CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

bereits bei 330° C genügend groß. Die Reaktion verläuft bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Ausgangsprodukte quantitativ[12]. Der Wert der Gleichgewichtskonstante fällt mit steigender Temperatur. Die optimalen Bedingungen zur gleichzeitigen Hydrierung der Kohlenoxyde lassen sich daher innerhalb des Temperaturintervalls von 300 bis 350° C verwirklichen. Bei Verwendung aktivierter Katalysatoren und einer Temperatur von 300 bis 350° C ist die Konversionsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds bereits groß, wobei sich mit der Temperatursenkung gleichzeitig auch das chemische Gleichgewicht in günstiger Richtung verschiebt. Die Konversionsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxyds ist natürlich auch in Gegenwart aktivierter Katalysatoren größer als jene des Kohlendioxyds. Aus den Unterschieden der Geschwindigkeitskonstanten und den Bedingungen des Gleichgewichtes folgt, daß bei der gemeinsamen Hydrierung der Kohlenoxyde an Nickelkatalysatoren im Falle einer unvollkommenen Konversion vorerst das Kohlendioxyd unverändert bleibt. Dies erklärt die experimentelle Erfahrung, daß es zur Erzielung exakter Ergebnisse größtenteils genügt, das bei der Konversion unverändert abziehende Kohlendioxydgas zu berücksichtigen.

Die bei der Herstellung der aktivierten Katalysatoren erwähnten Verfasser haben nicht beachtet, daß die als Katalysatorträger verwendeten Metalloxyde stark hygroskopisch sind. Die Darstellung vollkommen entwässerter Metalloxyde bei der Reduktionstemperatur des Katalysators ist umständlich. Die Metalloxyde werden während der Dauer ihrer Benützung allmählich gegenüber Wasserdampf aktiviert, selbst wenn bei der Herstellung des Katalysators die Desaktivierung bei hoher Temperatur und während längerer Zeit erfolgte. Sie binden einen Teil des im Verlaufe der Konversion entstehenden Wassers und geben es nur sehr schwer wieder ab. Die Dauer einer Analyse genügt gewöhnlich nicht zur vollkommenen Entwässerung. Das Maß der Wasserbindung ist eine Funktion der Geschwindigkeit der Katalysatoraktivierung. Die Geschwindigkeit wiederum steht in engem Zusammenhang mit der Zusammensetzung des

Katalysators und mit dem Grad der Entwässerung. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß Katalysatoren gleicher Zusammensetzung — wenn sie von verschiedenen Verfassern hergestellt wurden — verschiedene Gebrauchsdauern aufweisen.

Auf Grund unserer Voraussetzungen schien es offenkundig, daß die „Ermüdungserscheinung" nicht Folge der Hydrierung des Kohlendioxydgases ist, sondern mit der Struktur des Katalysators im Zusammenhang steht. Um dies nachzuweisen, haben wir unter Verwendung von Asbest und gebrannten Tonscherben zwei Nickelkatalysatoren verschiedenen Typs hergestellt. Die Katalysatoren haben wir zur Darstellung von radioaktivem Methangas aus markiertem Kohlendioxyd verwendet. Vor Beendigung der Versuchsreihen haben wir an den Katalysatoren Konversionsmessungen ausgeführt. Das bei der Konversion entstehende Wasser und das allenfalls unverändert abgehende Kohlendioxydgas haben wir durch Wägung bestimmt, das Methan aber auf radiologischem Wege gemessen. Trotz der langen Versuchsdauer und der großen Inanspruchnahme konnten wir an keinem der Katalysatoren eine „Ermüdungserscheinung" feststellen. Im Falle eines berechneten Wasserstoffüberschusses zeigte der Kohlendioxydabsorber bei Temperaturen zwischen 300 und 400° C in keinem Falle eine Gewichtszunahme. Demgegenüber war zur quantitativen Gewinnung des bei der Konversion entstehenden Wassers im Falle von Tonscherben als Katalysatorträger bedeutend mehr Zeit nötig als bei asbesthaltigen Katalysatoren. Die aktivierten Katalysatoren haben daher, obwohl sie die Konversion der Kohlenoxyde beschleunigen, zufolge ihrer Wasserbindungsfähigkeit auch ungünstige Eigenschaften. Wir haben deshalb bei der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes organischer Verbindungen von der Verwendung metalloxydhaltiger Katalysatorträger abgesehen und hierfür ausschließlich Asbest angewendet.

W. W. Russel und *J. W. Fulton*[3] erwähnen unter Berufung auf andere Verfasser, daß die Gegenwart von Asbest in Verbrennungssystemen — wegen seiner Wasserbindefähigkeit — unerwünscht sei. Es mag sein, daß diese Wasseraufnahme bei niedrigeren Temperaturen in Erscheinung tritt, bei der Temperatur der Hydrierung aber (300 bis 400° C) ist dies nicht mehr wahrscheinlich. So ist z. B. bekannt, daß bei der Verbrennung deuteriumhaltiger Substanzen, wobei die Bindung ganz kleiner Wassermengen bzw. deren Austausch bereits zu großen Fehlern der Versuchsergebnisse führen können (Isotopeneffekt), als Sauerstoffübertragungskatalysator auch Platinasbest verwendet werden kann. Demgegenüber sind andere Katalysatorträger, wie z. B. die wasserentwickelnden Metalloxyde, weniger geeignet. Dagegen mag bei einigen Asbestarten die Gefahr der Silikatbildung tatsächlich bestehen; nach unseren Versuchen tritt diese Erscheinung aber bei der Temperatur der Hydrierung noch nicht auf.

Die unvollkommene Konversion läßt sich daher bei der Reduktion von Kohlendioxydgas auf die ungünstige Einstellung der Partialdrucke des Gasgemisches, auf die geringere Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Wasserbindefähigkeit des Katalysators zurückführen.

Bei der Klärung der Umstände der *ter Meulen*schen Hydrierung hatten wir uns das Ziel gesetzt, eine Sauerstoffbestimmung auszuarbeiten, bei der die bisherigen Fehlerquellen ausgemerzt werden können. Zu diesem Zweck wollten wir vorerst die quantitative Reduktion der Kohlenoxyde sicherstellen. Das Erscheinen von Kohlendioxydgas in den Reaktionsprodukten ließ darauf schließen, daß es bei der Pyrolyse der Proben selbst im Mikromaßstab nicht immer gelang, einen genügend großen Wasserstoffüberschuß zu sichern. Zu dessen Sicherstellung kann die Strömungsgeschwindigkeit gegebenenfalls nur bis zu einem gewissen — von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängigen — Maximalwert gesteigert werden. Im Falle einer höheren Strömungsgeschwindigkeit verkürzt sich die Berührungsdauer der Reaktionskomponenten mit der Katalysatoroberfläche, wodurch die Konversion unvollkommen wird. Die Vergrößerung der Katalysatorfüllungslänge und die daraus zwangsläufig folgende Vergrößerung der Abmessungen der ganzen Apparatur würde wiederum dem Charakter der Bestimmung nicht entsprechen. Die einzige Möglichkeit zur Sicherung einer vollkommenen Konversion besteht daher in der weiteren Verkleinerung der Einwaagen. Wir haben deshalb die Einwaagen so gewählt, daß sich bei der Hydrierung 0,3 bis 0,5 mg Wasser bilden. Die quantitative Bestimmung einer derart geringen Wassermenge ist unter Verwendung der bisher bekannten mikroanalytischen Methoden unmöglich. Deshalb mußten wir, als Hauptaufgabe des Verfahrens, eine genaue Bestimmung ganz kleiner Wassermengen ausarbeiten.

Zur Durchführung der Wasserbestimmung erschien es zweckmäßig, eine chemische Reaktion zu wählen, die eine direkte oder indirekte gasvolumetrische Messung zuläßt. Dann läßt sich die Bestimmung des elementaren Sauerstoffes der in der mikroanalytischen Praxis wohlbewährten Stickstoffbestimmung ähnlich gestalten. Dazu ist notwendig, daß bei der gewählten Reaktion ein oder mehrere gasförmige Reaktionsprodukte gebildet werden. Diese Gase bzw. deren Dissoziations- oder Oxydationsprodukte können dann in einem mit Lauge gefüllten Azotometer mittels eines Kohlendioxydträgergasstromes gesammelt und volumetrisch bestimmt werden.

Von zahlreichen untersuchten Reaktionen hat sich am besten die Hydrolyse des Bariumcyanamids und des Bariumcyanats bewährt. Das Bariumcyanamid reagiert mit Wasserdampf unter Bildung von Ammoniak:

$$BaNCN + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + BaCO_3.$$

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist oberhalb 300° C bereits groß. Sie geht bei einem Bariumcyanamidüberschuß quantitativ vor sich[13]. Zur Wasserbestimmung kann die Hydrolyse in einer Kohlendioxydatmosphäre nur unterhalb 380° C verwendet werden. Bei höheren Temperaturen verwandelt sich das Bariumcyanamid zu Bariumisocyanat

$$BaNCN + CO_2 = Ba(NCO)_2,$$

das sich mit Wasser nicht mehr hydrolysieren läßt. Oxydiert man das in der Reaktion gebildete Ammoniak über Kupferoxyd zu Wasser und Stickstoff, so gelangt man zu folgendem stöchiometrischen Verhältnis: 1 Grammatom Sauerstoff entspricht $^2/_3$ Grammatom Stickstoff, das heißt, 1 mg Sauerstoff entspricht 0,467 ml Stickstoff ($p = 760$ torr; $t = 0°$ C).

Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit waren wir bestrebt, die Gasäquivalenz weiter zu steigern. Wir führten Versuche zur thermischen Zersetzung von Ammoniak im Kohlendioxydstrom in Gegenwart von Katalysatoren durch. Als solche wandten wir Siliciumdioxyd, Kupfer und Eisen an — letzteres auf γ-Aluminiumoxyd aufgetragen. Nach unseren Versuchen geht die thermische Dissoziation des Ammoniaks unter Anwendung eines Eisenkatalysators bei 760° C bereits quantitativ vor sich; praktisch läßt sich die thermische Zersetzung dennoch nicht verwenden, da der Katalysator bei dieser Temperatur schon mit Kohlendioxyd reagiert.

Zu einem günstigeren stöchiometrischen Verhältnis führte die Hydrolyse des Bariumcyanats. Zur Anwendung dieser Reaktion führte die Beobachtung, daß die Hydrolyse einiger Bariumcyanamidpräparate Gasäquivalente ergab, die die Erwartung übertrafen. Bei der durch *V. Roessler* beschriebenen Cyanamidsynthese[14] entsteht nämlich in der Mehrstufenreaktion Cyanat als Zwischenprodukt, das sich unter weiterer Abgabe von Kohlendioxyd zu Cyanamid umwandelt. Erhitzt man Bariumcarbonat in einem Ammoniakstrom 2 bis 3 Stunden hindurch auf 200 bis 300° C und erhöht dann die Temperatur auf 750° C, so lassen sich Präparate gewinnen, in denen die Cyanatmenge nahezu dreimal größer als jene des Cyanamids ist. Für die Synthese sind die in der Literatur beschriebenen Katalysatoren nicht verwendbar, weil Cyanat in Gegenwart von Katalysatoren nicht gebildet werden kann. Der Cyanamidgehalt des Präparats kann durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom bei 420° C zu Bariumisocyanat umgewandelt werden, das durch Wasser nicht mehr hydrolysiert wird.

Die bei 70° C verlaufende Hydrolyse der Cyanate wurde von *O.* und *I. Masson* untersucht[15]. Der Vorgang setzt sich aus zwei einander folgenden Reaktionsstufen zusammen. Bei der ersten, langsameren, geschwindigkeitsbestimmenden Stufe reagiert das Cyanation mit Wasser

$$CNO^- + 2\,H_2O \rightarrow (NH_4CO_3)^- \rightleftharpoons NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

und es entstehen Ammoniumcarbonat bzw. dessen Dissoziationsprodukte. In der zweiten, relativ rascheren Reaktion

$$CNO^- + NH_4^+ \rightarrow NH_4OCN \rightarrow CO(NH_2)_2$$

entsteht Ammoniumcyanat, das sich zu Harnstoff isomerisiert. Im Falle von Bariumcyanat ist die Reaktion quantitativ. Bei der Hydrolyse von Alkalicyanaten können keine unlöslichen Carbonate entstehen, weshalb die Dissoziation des Ammoniumcarbonats zurückgedrängt und die Bildung von Harnstoff vermindert wird. Die Reaktion ist autokatalytisch. Durch Einführung von Ammonium- und Carbonationen wächst die Reaktionsgeschwindigkeit, gleichzeitig ändert sich aber auch das Verhältnis von Harnstoff zu Ammoniumcarbonat. *E. A. Werner* leitete die Entstehung des Harnstoffs aus Metallcyanaten — im Gegensatz zur Ionentheorie — von der hydrolytischen Dissoziation ab[16]. Nach *E. A. Werner* bestimmt die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches die zur jeweiligen Temperatur gehörige Gleichgewichtslage der reversiblen Reaktion

$$HOCN \rightleftharpoons HN : CO,$$

wodurch folgende Reaktionen vor sich gehen können:

$$HOCN + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2,$$

$$HN : CO + NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2,$$

$$HOCN + NH_3 \rightarrow NH_4OCN.$$

Aus Cyansäure und Ammoniak entsteht Ammoniumcyanat, aus der Isocyansäure und Ammoniak aber Harnstoff.

Die Hydrolyse des Bariumcyanats kann zum Zwecke der Wasserbestimmung über 320° C angewendet werden. Bei niedrigeren Temperaturen polymerisiert die primär entstehende Cyansäure zu fester Cyanursäure. Die Zersetzung der Cyanursäure im Kohlendioxydstrom beginnt bei 320° C und erreicht ihre höchste Geschwindigkeit bei 360° C. Bei dieser Temperatur können Harnstoff und Ammoniumcyanat nicht mehr entstehen. Es fragt sich noch, ob bei Kohlendioxydüberschuß die vollständige oder teilweise Hydrolyse der Cyansäure eintreten kann.

Die Hydrolyse der Cyanate bei hoher Temperatur wurde nicht untersucht. Auch zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten auf Grund thermischer Daten ergibt sich keine Möglichkeit, da die Angaben über die Normalbildungswärme und die Entropie der Reaktionsteilnehmer lückenhaft sind und auch die Temperaturabhängigkeit der Molwärmen unbekannt ist. Zur Deutung des Ablaufes der Reaktionen versuchten wir — ausschließlich nach analytischen Gesichtspunkten — auf Grund unserer Versuchsbeobachtungen und der einschlägigen Literatur gewisse Schlußfolgerungen zu ziehen.

Nach unseren Untersuchungen verläuft die Hydrolyse des Bariumcyanats im Kohlendioxydstrom über 400° C nach folgender Formel:

$$Ba(NCO)_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HOCN + BaCO_3, \qquad (a)$$

wobei keine teilweise Hydrolyse der Cyansäure mit dem anwesenden Wasserdampf eintritt. Das Gleichgewicht der Hydrolyse ist bei 400° C bereits weitgehend in die der Hydrolyse entgegengesetzte Richtung verschoben. Zwischen 130 und 140° C kann aus dem Bariumcarbonat und dem Harnstoff mittels der entgegengesetzt gerichteten Reaktion Bariumcyanat hergestellt werden[17]. Die Hydrolyse wird dadurch vollkommen, daß sich die in Enolform entstehende Cyansäure in die stabilere Ketoform umlagert. Bei höheren Temperaturen kann die Cyansäure nur in der Ketoform existieren[16]. Die Hydrolyse des Bariumisocyanats läßt sich bei solchen Temperaturen nicht mehr verwirklichen. Dies bestätigt unsere Annahme, daß die Cyansäure in ihrer Ketoform zur Aufrechterhaltung des chemischen Gleichgewichtes befähigt ist. Das Bariumcyanat zersetzt sich in Gegenwart von Kohlendioxyd bei mehr als 400° C nur in ganz geringem Maß. Deshalb ist die Durchführung von Blindproben notwendig.

Um Blindproben auszuschalten, haben wir die Hydrolyse des Bariumcyanats auch unter 400° C untersucht. In dem Temperaturintervall zwischen 320 und 380° C konnten wir feststellen, daß die primär entstehende Cyansäure eine weitere Partialhydrolyse erleidet, sowie daß sich die Hydrolyse selbst in Gegenwart eines Kohlendioxydüberschusses nicht vermeiden läßt.

$$HOCN + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2. \qquad (b)$$

Bei dieser Reaktion (b) hydrolysiert ein Viertel der primär entstehenden Cyansäure.

Bei Änderung des Verhältnisses $\frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}}$ ändert sich die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches nicht, woraus folgt, daß die Hydrolyse der Cyansäure nicht Folge der Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes ist. Wir wollten, bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds, die Bestimmung verschiedener Wassermengen durch die Hydrolyse von Bariumcyanat durchführen. Wir stellten fest, daß sich bei einer 10-cm-Bariumcyanatfüllung 0,220 nml, bei 15 cm Füllungslänge 0,330 nml Stickstoff entsprechende Wassermengen bestimmen lassen. Der Wirkungsgrad der Hydrolyse steht daher in geradem Verhältnis zur Füllungslänge. Der durch die kürzere Füllung unverändert durchströmende Wasserdampf tritt mit der Cyansäure nicht über ein Verhältnis von 4 : 1 in Reaktion. Die Menge der hydrolysierten Cyan-

säure wird daher nicht durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (a) und (b), sondern wegen

$$HOCN \rightarrow HNCO \qquad (c)$$

durch jene der Reaktionen (c) und (b) bestimmt. Nach *Troost* sind bei der Reaktion (c) zur Einstellung des Gleichgewichtes bei 250° C 1 bis 2 Stunden, bei 350° C aber nur einige Minuten nötig[18]. Die in Enolform anwesende Säure ist bei höheren Temperaturen überaus labil. Ist die Umwandlungsgeschwindigkeit gering, geht die Hydrolyse der unverändert gebliebenen Enolsäure quantitativ vor sich. Die Ketosäure ist bei dieser Temperatur bereits stabil und zur Hydrolyse nicht mehr fähig. Über 400° C ist die Geschwindigkeit der Reaktion (c) so groß, daß eine Hydrolyse nicht stattfinden kann.

Der Wert der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (b) beträgt bei 350° C in erster Näherung ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit $\log Kp = 6{,}043$, was ein annähernder Beweis dafür ist, daß die Hydrolyse der Cyansäure bei dieser Temperatur praktisch noch in die Richtung der Reaktionsprodukte verschoben ist. Die thermischen Daten der Ketosäure sind nicht bekannt.

Nach unseren Versuchen ändert sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (c) und (b) zwischen 320 und 380° C nicht mit der Temperatur. Dies schafft günstige Verhältnisse für die Wasserbestimmung, weil dadurch die genaue Temperatureinstellung der Rohrfüllung überflüssig wird. Von 380° C an wird die Hydrolyse der Cyansäure mit der Temperaturerhöhung nach und nach zurückgedrängt, um bei 420° C gänzlich aufzuhören. Dieses Temperaturintervall kann zur Wasserbestimmung nicht verwendet werden. Wir haben deshalb unsere Hydrolyseuntersuchungen bei 360° C durchgeführt. Das Bariumcyanat ist in Gegenwart von Kohlendioxyd bei dieser Temperatur bereits stabil. Nach Oxydation der Hydrolyseprodukte gelangen wir zu folgendem stöchiometrischen Verhältnis:

Bei der primären Reaktion (a) ist ein Sauerstoffatom zwei Stickstoffatomen äquivalent. Bei der sekundären Reaktion (b) hydrolysiert ein Viertel der primär entstehenden Cyansäure, wozu ein weiteres halbes Sauerstoffatom in Form von Wasser nötig ist. Auf diese Weise entsprechen im Bruttoprozeß $^3/_2$ Sauerstoffatome 2 Stickstoffatomen bzw. 1 Sauerstoffatom 1,333 Stickstoffatomen, das heißt 1 mg Sauerstoff entspricht 0,934 ml Stickstoff im Normalzustand.

Das Auftreten von Kohlendioxyd unter den Produkten der Pyrolyse kann in der Mehrzahl der Fälle vermieden werden, sofern die Pyrolyse bei niedriger Temperatur vor sich geht und wenn sie mit Hydrierung verbunden ist. Deshalb haben wir den Nickelkontakt aus dem Hydrierrohr eliminiert und die sich im Gas- bzw. Dampfzustand befindlichen

Zersetzungsprodukte der Proben auf einen Palladiumkatalysator destilliert. Bei der Mehrzahl der organischen Verbindungen ist bei der thermischen Zersetzung primär mit der Abspaltung von Carbonylgruppen zu rechnen. Das Entstehen von Kohlendioxydgas ist meistens die Folge sekundärer Reaktionen. So besteht z. B. beim Nickelkontakt nach vorhergehender Pyrolyse die Möglichkeit, daß sich das Wassergasgleichgewicht einstellt. Den Palladiumkatalysator haben wir zu Hydrierungen auf Anraten von *K. Bürger* eingeführt[19]. Mit dem Palladiumkatalysator läßt sich bei 450° C die Pyrolyse sämtlicher von uns untersuchter organischer Verbindungen durchführen (Experimenteller Teil, Tabelle 1).

Bei der Analyse stickstoffhaltiger chemischer Verbindungen entwickelt sich im Verlauf der Pyrolyse und der Hydrierung Ammoniak, das vor der Wasserbestimmung zu entfernen ist. Bei der gasvolumetrischen Sauerstoffbestimmung haben sich die bisher zur Entfernung des Ammoniaks gebräuchlichen Verfahren als unzulänglich erwiesen. Wir haben — vom bisherigen Verfahren abweichend — das Ammoniakgas durch thermische Zersetzung vom Wasser getrennt. Die thermische Dissoziation des Ammoniaks läßt sich nur bei einer Temperatur verwirklichen, bei der die thermische Zersetzung des Methans noch langsam ist. Bei höherer Temperatur scheidet sich an der Oberfläche des Katalysators Kohle ab, wodurch die Aktivierungsfähigkeit des Katalysators sinkt und wegen der Wassergasreaktion neuerlich Kohlenoxyde entstehen können. Nach *C. H. Kunsman* sind zur thermischen Zersetzung der technische Synthesekontakt, unter den Metallkatalysatoren aber das Nickel am besten geeignet[20]. Nach *L. J. Thenard* ist die Wirksamkeitsreihe der Metalle die folgende: Fe > Cu > Ag, Au, Pt. Wir führten zur thermischen Zersetzung in das Hydrierrohr eine Kupferfüllung ein. Nach unseren Versuchen widersteht das Kupfer der Beanspruchung durch die thermische Zersetzung (Wasserstofferkrankung) besser als der Nickelkatalysator. Am Kupferkatalysator dissoziiert das Ammoniak bei 850° C bereits vollkommen in seine Bestandteile[21]. Die thermische Zersetzung des Methans ist bei dieser Temperatur noch langsam.

Die Analyse halogenhaltiger Verbindungen war bei den bisherigen Verfahren nur auf indirektem Wege möglich. Die Haloidsäuren sind starke Katalysatorgifte, weshalb ihre Bindung im Hydrierrohr unbedingt noch vor dem Nickelkatalysator nötig ist. Bei der organischen Elementaranalyse werden die störenden Verbrennungsprodukte in Form wärmebeständiger Verbindungen gebunden. Zur Bindung von Haloidsäuren sind in einer Wasserstoffatmosphäre Metall- und Metalloxydfüllungen nicht verwendbar. Ebenso sind auch Metallnitrid- und Metallhydridfüllungen unbrauchbar, und zwar selbst dann, wenn ihre Reaktion mit Haloidsäuren in Gegenwart von Wasserdampf selektiv wäre, weil sie sich auf Wärmeeinwirkung zersetzen und das Hydrierrohr angreifen.

K. Bürger hat die Möglichkeit, die Haloidsäuren aus dem Wasserstoffstrom zu entfernen, bereits 1940 zur Sprache gebracht und zur Hydrierung halogenhaltiger Verbindungen ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom vorgeschlagen[22]. Die aus dem Kontaktofen entweichenden Halogenwasserstoffe bilden mit dem vorhandenen Ammoniak Ammoniumhalogenide und scheiden sich im kühleren Teil des Rohres ab. Diese Möglichkeit der Entfernung der Haloidsäuren hat sich bei unserem Verfahren als sehr geeignet erwiesen, da sie keiner besonderen Änderung des Apparates bedarf. Die Beseitigung des überschüssigen Ammoniaks sichert der im Hydrierrohr angebrachte Kupferkatalysator.

Die Reduktion der in Elementarform entstehenden Halogene mittels eines Palladiumkatalysators läßt sich bei 450° C nicht durchführen. Diese passieren unverändert das Hydrierrohr und werden erst bei der Temperatur des Kupferkatalysators hydriert. Die Haloidsäuren werden durch das in der Falle befindliche Wasser gebunden und die Wasseranalysen lassen sich nicht durchführen. Wir haben deshalb bei der Analyse halogenhaltiger Verbindungen den Palladiumkatalysator durch eine Nickelspirale ersetzt. Am Nickelkontakt ist die Halogenreduktion bei 850° C quantitativ. Mit dem Entstehen und dem Filtern der Ammonium-Halogenidnebel befassen wir uns im Zusammenhang mit der gravimetrischen Halogenbestimmung eingehender[23].

Bei Anwendung eines Nickelkontakts ist das Entstehen von Kohlendioxyd während der Pyrolyse unvermeidlich. Wir haben deshalb bei der Analyse halogenhaltiger Verbindungen die Temperatur des Nickelkatalysators auf 330° C erhöht.

Bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen bindet das Nickel den entstehenden Schwefelwasserstoff als Sulfid, worauf man im weiteren Verlauf nicht mehr Rücksicht nehmen muß.

Experimenteller Teil

Beschreibung der Apparatur

Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus einer Wasserstoffreinigungsvorrichtung, einem Hydrierrohr und einem Hydrolysenrohr. Hydrier- und Hydrolysenrohr sind durch eine zweiteilige, verstellbare Falle miteinander verbunden. In der Falle wird das bei der Hydrierung gebildete Wasser mittels Acetonkohlensäureschnee ausgefroren. Die Hydrierung und die Wasserbestimmung können parallel durchgeführt werden. Die Abmessungen der Falle sind aus Abb. 2 ersichtlich. In die Fallenschenkel sind Heizspiralen eingebaut, so daß das Wasser aus der Falle quantitativ ausgeheizt werden kann. Diese Heizspiralen bestehen je aus einem 168 cm langen Platindraht von 0,2 mm Durchmesser. Sie sind bei den Ausführungen aus der Falle mechanisch je an einen Platindraht

von 0,8 mm Durchmesser geklemmt, so daß der durch den Heizdraht fließende Strom die dickeren Zuleitungen an den Einschmelzstellen nicht wesentlich erwärmt. Die Heizspannung beträgt 6,3 V. Der Schliffstopfen und die Schliffstücke des Gerätes sind durch einen dünnen Silikonfilm abgedichtet. Der Wasserstoff gelangt aus einem mit Paraffinöl gefüllten

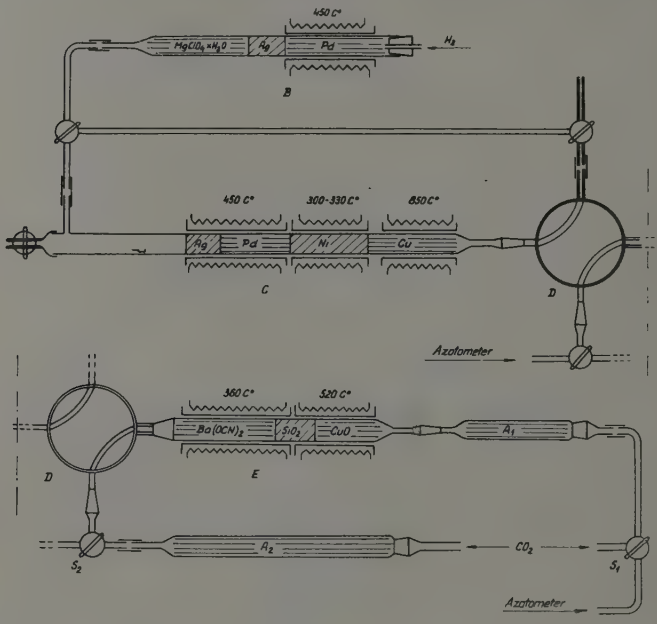


Abb. 1. A_1, A_2 Absorptionsrohre, *B* Reinigungsrohr, *C* Hydrierrohr, *D* Falle, *E* Hydrolyserohr

Druckregler über einen Blasenzähler in das Reinigungsrohr. Dieses enthält in der Strömungsrichtung der Reihe nach 10 cm Palladiumasbest, 5 cm Silberwolle und 15 cm Anhydron. Den Palladiumkatalysator haben wir aus einer 10% Palladiumchlorid enthaltenden Lösung hergestellt. Die Lösung haben wir in Gooch-Tiegelasbest aufsaugen lassen, worauf der getrocknete Katalysator unmittelbar vor seiner Verwendung mittels einer Gebläseflamme ausgeglüht und in das Reinigungsrohr eingetragen wurde. Der Palladiumasbest hydriert die Sauerstoffverunreinigung des Wasserstoffs zu Wasser, das durch die im Reinigungsrohr untergebrachte Anhydronschicht gebunden wird. Das Aktivierungsvermögen des Katalysators erreicht seinen Höhepunkt bei 450° C.

Im Hydrierrohr sind 4 cm Silberwolle, 10 cm Palladiumkatalysator, 10 cm Nickelkatalysator und eine 15 cm lange Schicht von Kupfer untergebracht. Die Kupferschicht reicht — in Richtung des Nickelkatalysators — 3,5 cm aus dem Ofen heraus. Sie sichert hierdurch einen der Temperatur der Konversion entsprechenden Gradienten. Die einzelnen Füllungen sind durch Silberwolle voneinander getrennt. Silberdrähte sichern die Weiterleitung des Wasserdampfes zur Falle in der Kapillare des Verbrennungsrohres sowie in den Schliffstücken des Hydrolyserohres. Die vor dem Palladiumkatalysator angebrachte Silberfüllung verhindert, daß die bei der Pyrolyse entstehenden Kohleteilchen zur Oberfläche des Katalysators gelangen. Der Nickelkatalysator enthält 10% Nickel, das auf Asbest aufgetragen ist. Der Katalysator wird wie folgt hergestellt: Nickelnitrat wird in seinem eigenen Kristallwasser geschmolzen und die Schmelze durch eine berechnete Menge von Asbest gleichmäßig aufgesaugt. Der getrocknete Katalysator wird darauf in ein Brennrohr gebracht und im Sauerstoffstrom bei 600° C zu Nickeloxyd umgesetzt. Die Reduktion des Nickeloxyds wird in gereinigtem Wasserstoffstrom bei 280° C durchgeführt. Bei dieser Temperatur beansprucht die Reduktion 2 bis 3 Tage. Es ist von größter Wichtigkeit, daß die Temperaturverteilung entlang dem Katalysator während der Reduktion gleichmäßig bleibt. Tritt nach den Ofenenden ein Temperaturabfall ein, so kann die Vollständigkeit der Reduktion nicht mehr gesichert werden, wodurch bei den Analysen die Heranziehung von Blindwerten nötig werden kann.

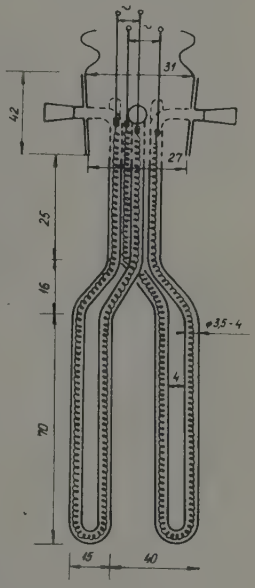


Abb. 1

Die Kupfermetallfüllung des Hydrierrohrs haben wir durch die Reduktion von Kupferoxyd hergestellt. Diese wurde im langsamen Wasserstoffstrom bei 400° C durchgeführt. Ein schneller Wasserstoffstrom und höhere Temperaturen würden infolge der plötzlich freiwerdenden Reaktionswärme zur Verminderung der aktiven Oberfläche des Kupfermetalls führen.

Zur Wasserbestimmung sind in dem auf der Abbildung sichtbaren Hydrierrohr 10 bis 16 cm Bariumcyanamid bzw. Bariumcyanat, 5 cm Siliciumdioxyd und 10 cm Kupferoxyd untergebracht.

Das Bariumcyanamid haben wir nach *V. Roessler* aus Bariumcarbonat im Ammoniakstrom bei 800° C hergestellt[14]. Bei der Reaktion entsteht in großer Menge Bariumhydroxyd. Dieses haben wir im Kohlendioxydstrom unter mehrstündigem Erhitzen zu Bariumcarbonat konvertiert. Das dabei entstehende Wasser hydrolysiert einen Teil des Cyanamids. Deshalb haben wir den Gehalt an Cyanamid jedesmal bestimmt. War dieser zu niedrig, so haben wir die Synthese und das Erhitzen im Kohlendioxydstrom wiederholt. Zu Versuchszwecken haben wir nur solche Präparate verwendet, bei denen der Cyanamidgehalt wenigstens 5 bis 6% erreichte. Die bei der Synthese eintretende Schrumpfung und das oberflächliche Schmelzen des unverändert gebliebenen Bariumcarbonats ermöglichte die Herstellung eines dichten, hochfesten Präparats. Aus dem zerriebenen Material verwendeten wir zur Analyse Körnchen der Größe von 0,2 bis 2 mm.

Das Bariumcyanat haben wir im ersten Teil unserer Experimente nach einer abgeänderten Cyanamidsynthese, bei den späteren Untersuchungen jedoch aus Bariumcyanurat hergestellt. Das Präparat enthält 60% auf Asbest aufgetragenes Bariumcyanat. Das Bariumcyanurat haben wir aus Bariumhydroxyd und Cyanursäure auf folgende Weise hergestellt[24]: Gesättigte Bariumhydroxydlösung wurde gleichmäßig auf Gooch-Tiegelasbest aufgesaugt und eine heiß gesättigte wäßrige Lösung der berechneten Menge Cyanursäure unter ständigem Rühren zulaufen gelassen. Das so entstandene Salz, das der Zusammensetzung $BaHC_3N_3O_3 \cdot H_2O$ entspricht, ist in Wasser unlöslich und scheidet sich sofort aus. Das Bariumhydroxyd muß ständig im Überschuß sein, da bei einem Überschuß an Cyanursäure ein einbasisches Salz entsteht $[Ba(H_2C_3N_3O)_2 \cdot 2\,H_2O]$. Nachher haben wir das Präparat auf ein Filter gebracht, es zwecks Entfernung des überschüssigen Bariumhydroxyds des öfteren mit heißem Wasser durchgespült und dann bei 120° C getrocknet. Das Bariumcyanurat wurde in ein Verbrennungsrohr gebracht, im Kohlendioxydstrom bei 300° C entwässert und dann bei 420° C in Bariumcyanat umgewandelt. Die durch thermische Zersetzung entstehende Cyansäure polymerisiert im kühleren Teil des Verbrennungsrohres neuerlich zu Cyanursäure, die zu weiteren Synthesen verwendet werden kann.

$$BaH(NCO)_3 \rightarrow Ba(NCO)_2 + HOCN.$$

Der Siliciumdioxydfüllung fällt die Rolle zu, die Rückdiffusion des bei der Oxydation der Hydrolysenprodukte entstehenden Wassers in Richtung des Bariumcyanats bzw. Bariumcyanamids zu verhindern.

Das bei der Hydrolyse von Bariumcyanat und Bariumcyanamid entstehende Ammoniak und die Isocyansäure werden mittels der Kupferoxydfüllung bei 520° C zu Wasser, Kohlendioxyd und Stickstoff oxydiert.

Die Oxydation kann bei niedrigerer Temperatur nicht durchgeführt werden. Die Cyansäure reagiert mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer bei 450° C zu Kupfercyanat. Beim Erhitzen des Kupfercyanats kann Kupfercyanid, Dicyan und Oxycyan entstehen, was während der Analyse zur Änderung der Gasäquivalentes führt. Die über Kupferoxyd durchgeführte Oxydation von Isocyansäure und Ammoniak geht ohne Bildung von Stickoxyden vor sich. Deshalb kann auf die bei der Reduktion der Stickoxyde gebräuchliche Kupferfüllung innerhalb des Hydrolyserohres verzichtet werden.

Vor der Wasserbestimmung muß man den Wasserstoff aus der Falle durch einen Kohlendioxydgegenstrom entfernen. Bei der Gegenstromspülung kann jedoch der von der vorhergehenden Oxydation stammende Wasserdampf zu der Bariumcyanat- bzw. zu der Bariumcyanamidfüllung gelangen. Um dies zu verhindern, schalten wir zwischen das Hydrierrohr

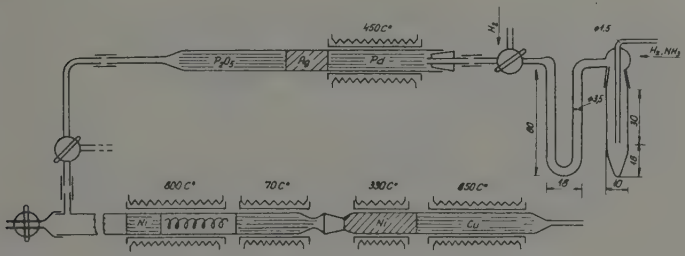


Abb. 3. Analyse halogen- und schwefelhaltiger Verbindungen

und das Azotometer einen mit Anhydron gefüllten Absorber ein (A_1), der das bei der Oxydation entstehende Wasser sowie etwaige Feuchtigkeit des Kohlendioxyds während der Gegenstromspülung bindet. Zur Reinigung des Kohlendioxydgases dient ferner auch das Absorptionsrohr A_2 mit Anhydronfüllung.

Das Kohlendioxydgas haben wir in einem Dewar-Gefäß aus Kohlensäureschnee entwickelt. Ein Kippapparat kann nicht als Kohlendioxydquelle verwendet werden, da das mit dem Kohlendioxyd mitgeführte Salzsäuregas zu hohen Blindwerten führt.

Bei der Analyse halogenhaltiger Verbindungen haben wir die Hydrierung in ammoniakhaltigem Wasserstoffstrom durchgeführt. Die im Verlauf der Hydrierung entstehenden Ammoniumhalogenide haben wir mittels Glaswolle aus dem Gasstrom gefiltert. Zur Analyse halogen- und schwefelhaltiger Verbindungen haben wir das Gerät wie folgt umgestaltet (Abb. 3): Das Hydrierrohr wurde mit Hilfe eines Schliffstückpaares aus zwei Teilen zusammengestellt. In den Teil A haben wir, vom Schliff

ausgehend, 16 cm Glaswolle, 10 cm Nickelspirale und 5 cm Nickeldrahtfüllung eingeführt. Die Glaswolle wurde zuerst in 1 : 1-Salzsäure ausgekocht, dann in Wasser chloridfrei gewaschen und getrocknet. Das Hydrierrohr ist längs der Glaswolle mit einem Heizwiderstand umgeben, mit dem die Glaswolle auf 70° C angeheizt werden kann [16 V, 30 Ω, bis 15 Ω/m].

Im Teil *B* sind der Nickelkatalysator und der Kupferkatalysator untergebracht. Vor das Reinigungsrohr wurde ein Ammoniakverdampfer geschaltet. Dieser steht mit einem U-förmigen Sicherheitsrohr in Verbindung. Im Verdampfer kann sich das der Temperatur des Kühlgemisches entsprechende Tensionsgleichgewicht einstellen. Die Tension des Ammoniaks beträgt bei der Temperatur des Aceton-Kohlensäureschneegemisches (— 72 bis — 78° C) 50 bis 70 torr. Diese Ammoniakmenge genügt völlig zur Bindung der Haloidsäuren. Bei höherer Ammoniaktension kann der eingebaute Kupferkatalysator keine vollkommene Dissoziation gewährleisten. Bei der Analyse halogenhaltiger Verbindungen haben wir die Anhydronfüllung des Reinigungsrohres gegen Phosphorpentoxyd ausgetauscht, da Anhydron Ammoniak bindet. Den Verdampfer kann man nur dann vor das Reinigungsrohr schalten, wenn der Wasserstoff nicht zu sehr mit Sauerstoff verunreinigt ist. Aus dem Phosphorpentoxyd bildet sich in Gegenwart von Wasser und Ammoniak Ammoniumphosphat. Bei Wasserüberschuß kann das Ammoniak die Phosphorpentoxydfüllung nicht sättigen. In diesem Fall ist der Verdampfer zwischen das Reinigungs- und das Hydrierrohr zu verlegen, zur Füllung des Verdampfers aber muß Synthesegas verwendet werden. Bei der Analyse halogenhaltiger Verbindungen wird der Ammoniakverdampfer unmittelbar an die Ammoniakflasche geschaltet. Er wird in Acetonkohlensäureschnee getaucht und bis etwa 5 mm unter das Zuleitungsrohr mit Ammoniak aufgefüllt. Der Verdampfer wird dann mit Wasserstoff durchgespült und in den durch den Apparat gehenden Wasserstoffstrom geschaltet. Die einmalige Auffüllung des Verdampfers genügt für einen ganztägigen Betrieb.

Ausführung der Bestimmung

In Serienanalysen haben wir Wasserbestimmungen durch Hydrolyse von Bariumcyanat ausgeführt. Die bei der Hydrolyse von Bariumcyanamid nötigen Änderungen des Verfahrens besprechen wir am Ende unserer Mitteilung.

Der Apparat wird vorerst angeheizt. Die Temperatur des Nickelkatalysators wird auf 300 bis 330° C, jene des Bariumcyanats auf 360° C eingestellt. Die Temperatur wird mittels eingebauter Thermoelemente kontrolliert. Die eingewogene Probe wird in das Hydrierrohr gebracht und dieses mit einer Gasgeschwindigkeit von 10 ml/min im Gegenstrom

ausgespült. Dann stellt man die Strömungsgeschwindigkeit am Druckregler auf 5 ml/min ein und dest. die Probe mit einer nichtleuchtenden Gasflamme im Verlauf von 8 bis 10 Minuten bei gleichmäßiger Geschwindigkeit auf den Palladiumkatalysator. Nach Beendigung der Verbrennung stellt man die Strömungsgeschwindigkeit wieder auf 10 ml/min ein und spült das Hydrierrohr 15 Minuten hindurch aus. Währenddessen wiederholt man das Durchheizen des Rohrs. Bei Verbindungen mit hohem Halogengehalt führt man eine schnelle Pyrolyse durch, damit teilweise noch vor dem Nickelkontakt Ammoniumhalogenide entstehen können. Die thermische Zersetzung des Ammoniaks erfolgt teilweise bereits über dem Nickelkontakt. Die Haloidsäuren üben bei der thermischen Zersetzung des Ammoniaks eine Schutzwirkung aus, wodurch der Ammoniaküberschuß auch nach dem Kontaktofen sichergestellt werden kann.

Nach Beendigung der Verbrennung spült man das in der Falle befindliche Wasserstoffgas nach entsprechender Umstellung der Falle und der Hähne S_1 und S_2 mittels Kohlendioxyd aus. Der mit dem Kohlendioxyd abgehende Wasserstoff wird in einem anderen, über den Hahn S_2 an das Gerät geschalteten Azotometer aufgefangen. Im Azotometer kann die Spülgeschwindigkeit und die Größe der Mikroblasen kontrolliert werden. Die Spülung beansprucht 4 bis 5 Minuten.

Nach dem Ausspülen der Falle stellt man die Strömungsrichtung des Kohlendioxyds in Richtung des Meßazotometers um und nimmt die Kühlflüssigkeit unter der Falle weg. Die Strömungsgeschwindigkeit ist derart einzustellen, daß im Azotometer eine Blase je 2 Sekunden aufsteigt. Diese Geschwindigkeit wird 30 bis 40 Minuten lang aufrecht erhalten, worauf nach Verminderung der Blasengröße die Heizspannung an der Falle eingeschaltet und die Bestimmung beendet wird. Bei der oben angegebenen Strömungsgeschwindigkeit und einer Zimmertemperatur von 20 bis 25° C läßt sich das Wasser innerhalb 7 bis 15 Minuten aus der Falle verdunsten. In einem Laboratorium höherer Temperatur muß die Falle vorübergehend in ein Wasserbad gestellt werden. Unter den erwähnten Voraussetzungen kann an einer 16-cm-Bariumcyanatfüllung die Bestimmung von höchstens 0,3 mg Wasser durchgeführt werden. Die Einwaagen müssen demgemäß gewählt werden. Bei Verbindungen höheren Sauerstoffgehaltes kann dieser Forderung nur durch Einwaagen von weniger als 1 mg entsprochen werden. Der relative Meßfehler ist bei Einwaagen unter 1 mg bereits groß, so daß anstatt der Verringerung der Einwaagen eine Abänderung des Wasserbestimmungsverfahrens nötig ist. Ist bei der Hydrierung die Bildung von 0,4 bis 0,5 mg Wasser zu erwarten, so tauchen wir die Falle in ein Wasserbad und temperieren sie so, daß das Wasser innerhalb 20 bis 25 Minuten aus der Falle verdunstet (Wasserbadtemperatur: 20 bis 22° C). Außerdem erhöhen wir die Spüldauer auf 60 bis 65 Minuten. Die Strömungs-

geschwindigkeit von 1 Blase/2 sek wird 40 bis 45 Minuten aufrechterhalten; in den folgenden 10 bis 15 Minuten wird die Bestimmung bei allmählich steigender Strömungsgeschwindigkeit beendet. Da die Hydrierung und die Wasserbestimmung parallel durchgeführt werden können, beträgt die Dauer der Analysen — je nach dem Sauerstoffgehalt der Proben — 40 bis 60 Minuten.

Wir haben im theoretischen Teil dieser Arbeit bereits darauf hingewiesen, daß die Hydrolyse der Cyanate ein autokatalytischer Vorgang ist. Das im Anfang entstehende Ammoniak wirkt beschleunigend auf die weitere Hydrolyse. Deshalb erscheint es zweckmäßig, das Wasser langsam, mit gleichmäßiger Geschwindigkeit über das Bariumcyanat zu leiten. Die Anwendung einer höheren Strömungsgeschwindigkeit führt zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Bei der Reaktion $Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$ kann die Umwandlung von Bariumhydroxyd in Carbonat nicht unter einer Zeitdauer von 45 Minuten gesichert werden. Die Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit kann zur fälschlichen Annahme von Mikroblasen und einem zu niedrigen Analysenergebnis führen. Der Erfolg der Analysen hängt in erster Linie von der Einhaltung der vorgeschriebenen Zeiten ab.

Die Analysendaten sind in der Tabelle 1 angeführt. Nach Beseitigung der Mängel des *ter Meulen*schen Verfahrens und nach Ausarbeitung einer genügend fein reagierenden Wasserbestimmung kann der Sauerstoffgehalt der verschiedensten organischen Verbindungen mit höchster Präzision bestimmt werden. Die Fehlergrenze dieser Bestimmungen beträgt $\pm$ 0,2%.

Tabelle 1

Substanz	Einwaage mg	Volumen* ml	% Sauerstoff		Abweichung in abs. %
			Gef.	Ber.	
Benzoesäure	0,999	0,243	26,04	26,20	— 0,16
	1,209	0,294	26,04	26,20	— 0,16
Salicylsäure	1,019	0,331	34,78	34,75	+ 0,03
	1,059	0,344	34,78	34,75	+ 0,03
Acetanilid	1,550	0,170	11,74	11,84	— 0,10
	1,943	0,214	11,79	11,84	— 0,05
Benzanilid	2,409	0,181	8,04	8,11	— 0,07
	2,537	0,193	8,14	8,11	+ 0,03
Phenacetin	1,234	0,206	17,87	17,86	+ 0,01
	1,503	0,252	17,95	17,86	+ 0,09
Benzyl	1,422	0,202	15,21	15,22	— 0,01
	1,442	0,204	15,15	15,22	— 0,07

* p = 1 Atm., t = 0° C.

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Substanz	Einwaage mg	Volumen* ml	% Sauerstoff Gef.	% Sauerstoff Ber.	Abweichung in abs. %
Cetylalkohol	3,128	0,193	6,60	6,60	0,00
	3,467	0,214	6,60	6,60	0,00
Mesitylcarbinol	1,721	0,171	10,64	10,65	— 0,01
	1,735	0,175	10,80	10,65	+ 0,15
m-Nitranilin	1,047	0,226	23,11	23,17	— 0,06
	1,047	0,228	23,31	23,17	+ 0,14
p-Nitrobenzaldehyd	1,009	0,300	31,83	31,76	+ 0,07
	1,144	0,338	31,63	31,76	— 0,13
Resorcin	1,099	0,298	29,03	29,06	— 0,03
	1,107	0,300	29,01	29,06	— 0,05
Nikotinsäure	1,090	0,265	26,03	25,99	+ 0,04
	1,194	0,290	26,00	25,99	+ 0,01
Furan-α-Carbonsäure	0,630	0,253	42,99	42,83	+ 0,16
	0,658	0,263	42,84	42,83	+ 0,01
Phthalsäure	0,872	0,314	38,55	38,52	+ 0,03
	0,910	0,328	38,59	38,52	+ 0,07
Saccharose	0,923	0,445	51,58	51,42	+ 0,16
	0,989	0,476	51,53	51,42	+ 0,09
Sulfanilsäure	1,324	0,343	27,73	27,71	+ 0,02
	1,521	0,395	27,80	27,71	+ 0,09
N-Methylnaphthylamin-Tolylsulfonat	2,978	0,286	10,28	10,24	+ 0,04
	3,012	0,293	10,41	10,24	+ 0,13
Dinitrochlorbenzol	1,058	0,313	31,67	31,60	+ 0,07
	1,145	0,338	31,60	31,70	— 0,10
Tribromphenol	4,680	0,213	4,87	4,83	+ 0,04
	4,548	0,210	4,94	4,83	+ 0,11
p-Bromacetophenon	4,349	0,327	8,05	8,03	+ 0,02
	4,426	0,332	8,03	8,03	0,00
Bromthymolblau	2,158	0,258	12,64	12,81	— 0,17
	2,528	0,303	12,83	12,81	+ 0,02
Trimethyl-o-hydroxy-aniliniumjodid	4,561	0,247	5,79	5,73	+ 0,06
	4,554	0,240	5,63	5,73	— 0,10

* p = 1 Atm., t = 0° C.

Berechnung: $\% \, O = \frac{V \cdot 1{,}0707 \cdot 100}{B}$.

Zur Hydrolyse von Bariumcyanamid füllt man in das Hydrierrohr 16 cm Bariumcyanamid ein. Die Hydrolyseversuche führt man bei 320° C

mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 Blasen/3 sek durch. Das Wasser wird aus der Hydrierung von Rohrzucker gewonnen. Die Ergebnisse der Hydrolyseuntersuchungen sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2

Einwaage Rohrzucker mg	Volumen* ml	% Sauerstoff		Abweichung in abs. %
		Gef.	Ber.	
0,908	0,218	51,41	51,42	— 0,01
0,895	0,214	51,20	51,42	— 0,22
0,974	0,236	51,77	51,42	+ 0,35
1,003	0,242	51,59	51,42	+ 0,17
0,956	0,228	51,16	51,42	— 0,26

* $p = 1$ Atm., $t = 0°$ C.

Berechnung: $\% O = \frac{V \cdot 2{,}1413 \cdot 100}{B}$.

V = Volumen in ml ($p = 1$ Atm., $t = 0°$ C).

B = Einwaage in mg.

Zusammenfassung

Die Verhältnisse bei der *ter Meulen*schen Hydrierung wurden sowohl in theoretischer als auch in experimenteller Hinsicht geklärt. Wir haben festgestellt, daß die unvollkommene Reduktion des Kohlendioxyds und die „Ermüdungserscheinung" des Katalysators in keinem Zusammenhang stehen. Der Grund der unvollkommenen Konversion läßt sich auf die ungünstige Zusammensetzung des Ausgangsgases und auf die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit, der Grund der „Ermüdungserscheinung" aber auf die Wasserbindungsfähigkeit des Katalysators zurückführen.

Auf der Basis dieser Untersuchungen wurde eine gasvolumetrische Sauerstoffbestimmung ausgearbeitet. Die bisherigen Mikroeinwaagen wurden weiter verringert. Zur Bestimmung der sich während der Hydrierung bildenden 0,3 bis 0,5 mg Wasser wurde durch die Hydrolyse von Bariumcyanat und Bariumcyanamid ein neues mikroanalytisches Verfahren eingeführt. Bei der Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen wird das während der Pyrolyse und der Hydrierung entstehende Ammoniak durch thermische Zersetzung entfernt. Bei der Analyse halogenhaltiger Verbindungen werden die sich entwickelnden Hydrogenhalogenide als Ammoniumhalogenide gebunden.

Summary

The conditions in the *ter Meulen* hydrogenation have been explored from both the theoretical and experimental standpoint. It has been found that the incomplete reduction of the carbon dioxide and the "fatigue phenomenon" of the catalyst are related. The reason for the incomplete conversion may be attributed to the unfavorable composition of the starting gases and to

the lower reaction speed, while the "fatigue phenomenon" may be ascribed to the water-binding ability of the catalyst.

A gas volumetric determination of oxygen was worked out on the basis of these studies. The usual micro-samples were made even smaller. In order to determine the 0.3 to 0.5 mg water which forms during the hydrogenation, a new microanalytical procedure was introduced involving the hydrolysis of barium cyanate and barium cyanamide. The hydrogen hydrohalides given off during the analysis of halogen-bearing compounds were bound as ammonium halide.

Résumé

On a étudié les conditions d'hydrogénation de *ter Meulen* aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental. On a établi qu'il n'y avait pas de rapports entre la réduction incomplète du gaz carbonique et l'apparition de la fatigue du catalyseur. On peut rattacher la cause de la combustion incomplète à la combinaison défavorable du gaz de sortie et à la vitesse de réaction plus faible, mais la cause de «l'apparition de la fatigue» à la faculté de liaison de l'eau du catalyseur.

D'après ces recherches, on a élaboré un dosage volumétrique de l'oxygène. On a encore réduit la microprise d'essai utilisée jusqu'ici. On a mis au point un nouveau procédé micro-analytique par hydrolyse du cyanate de baryum et du cyanamide de baryum, pour doser 0,3 à 0,5 mg d'eau formés pendant l'hydrogénation. Dans le cas de l'analyse de composés contenant de l'azote, on sépare par décomposition thermique l'ammoniac qui se forme pendant la pyrolyse et l'hydrogénation. Dans le cas de l'analyse de composés contenant des halogènes, on combine les hydrogénohalogénures formés à l'état d'halogénures d'ammonium.

Literatur

[1] *H. ter Meulen*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **41**, 509 (1922).
[2] *H. ter Meulen*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **53**, 118 (1934).
[3] *W. W. Russel* und *J. W. Fulton*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **5**, 384 (1933).
[4] *P. Goodlos* und *J. C. W. Fraser*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 223 (1937).
[5] *R. N. Smith* und *I. Duffield*, Analyt. Chemistry **28**, 1161 (1956).
[6] *J. Lindner* und *W. Wirth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1025 (1937).
[7] *J. Unterzaucher* und *K. Bürger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 429 (1938).
[8] *M. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 241 (1939).
[9] *J. Unterzaucher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940).
[10] *S. Mlinkó* und *T. Szarvas*, Acta Chim. Hung., im Druck.
[11] *P. Sabatier* und *J.-B. Senderens*, C. r. acad. sci., Paris **134**, 514 (1902).
[12] *B. Neumann* und *K. Jacob*, Z. Elektrochem. **30**, 557 (1924).
[13] *H. Frank* und *C. Freitag*, Z. Elektrochem. **38**, 240 (1932).
[14] *V. Roessler*, D. P. 139456 (1901).
[15] *O. Masson* und *I. Masson*, Z. physik. Chem. **70**, 290 (1910).
[16] *E. A. Werner*, J. Chem. Soc. **103**, 1010 (1913).
[17] F. P. 695497 (1930).
[18] *L. Troost* und *P. Hautefeuille*, C. r. acad. sci., Paris **67**, 1345 (1868).
[19] *K. Bürger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 310.
[20] *C. H. Kunsman*, Science **65**, 527 (1927); J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2110 (1928).
[21] *R. O. E. Davis* und *L. B. Olmstead*, J. Ind. Eng. Chem. **12**, 316 (1920).
[22] *K. Bürger*, Chem. Fabrik **13**, 305 (1940).
[23] *S. Mlinkó*, Mikrochim. Acta [Wien], **1961**, 854.
[24] *H. E. Williams*, Cyanogen Compounds, London 1948.

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Gravimetrische Halogenbestimmung in organischen Verbindungen nach dem Hydrierverfahren

Von

S. Mlinkó

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Juni 1961)

Das Prinzip der katalytischen Hydrierung organischer Verbindungen zur Halogenbestimmung wurde zuerst von *ter Meulen* 1928 angewandt[1]. Er führte die Pyrolyse und die Hydrierung in einem ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom über Nickelkontakt aus und fing die entstehenden Ammoniumhalogenide im leeren Teil des Hydrierrohres auf. Später brachten *Theilacker* und *Gessner*[2] zur Bindung der flüchtigen Ammoniumhalogeniddämpfe im Hydrierrohr eine beheizte Bariumcarbonatfüllung unter. Zur Halogenbestimmung spülten sie den Inhalt des Hydrierrohres in einen Titrierkolben und führten die Bestimmung des Chlors und des Broms titrimetrisch nach *Volhard*, die Bestimmung des Jods gravimetrisch aus. Das Halbmikroverfahren von *ter Meulen* wurde von *Bürger* 1940[3] auch im Mikromaßstab ausgearbeitet. Er hielt die früheren Verfahren zur Bindung der Ammoniumhalogenidnebel für unzulänglich und verwendete daher zum Auffangen dieser Nebel ein Absorptionsgefäß mit Laugefüllung. Die Chloridbestimmung führte er — den früheren Verfahren ähnlich — nach *Volhard*, die Bromid- und Jodidbestimmung dagegen mittels des Adsorptionsindikators von *Fajans* und *Kolthoff* aus.

Die Pyrolyse im ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom verwendeten wir zur Entfernung der Haloidsäuren bei der gasvolumetrischen Sauerstoffbestimmung[4]. Die Ammoniumhalogenide trennten wir vom Wasserdampf durch Filtrieren mittels im Hydrierrohr untergebrachter Glaswolle. Anschließend an die Sauerstoffbestimmung ergab sich die Möglichkeit der Ausarbeitung einer gravimetrischen Halogenbestimmung. Wenn wir nämlich die Glaswollefüllung nicht im Hydrierrohr, sondern in einem

nachgeschalteten, getrennten Gefäß unterbringen und den Durchtritt der Ammoniumhalogenidnebel durch die Schliffe der Apparatur sicherstellen können, so läßt sich die Halogenbestimmung durch Wägung des Absorptionsgefäßes bewerkstelligen. Unsere diesbezüglichen Untersuchungen dienten neben der Ausarbeitung der Halogenbestimmung auch dem Nachweis dafür, daß sich die Bildung und Filtration der Ammoniumhalogenidnebel quantitativ ausführen und daß sich daher die Entfernung der Halogenwasserstoffe unter den Bedingungen der Sauerstoffbestimmung bewerkstelligen läßt.

Mit der Filtration der Ammoniumhalogenidnebel befaßt sich die Literatur[5,6,7] an Hand des Ammoniumchlorids als Modellsubstanz ausführlich. Auf Grund der Versuchsergebnisse läßt sich feststellen, daß zum Auffangen der Nebel die bisher verwendeten Verfahren unzulänglich sind. Die quantitative Erfassung der Nebel ist ohne Filter nicht möglich. Zur Filtration eignen sich dichte Filter von großer Oberfläche, wie Watte oder Glaswolle, am besten. Wasser stabilisiert die Nebel, daher sind feuchte Nebel schwerer filtrierbar als trockene. Es ist zweckmäßiger, an Stelle der Sättigung des Wasserstoffes mittels wäßriger Ammoniaklösung die Pyrolyse in trockenem, ammoniakhaltigem Wasserstoff vorzunehmen. Deshalb erfolgt die Sättigung mit Ammoniak bei unserem Verfahren in einem Verdampfer, der flüssiges Ammoniak enthält. Zur Hydrierung verwenden wir außerdem gereinigtes — sauerstofffreies — Wasserstoffgas, um die Bildung größerer Wassermengen über dem Kontakt zu vermeiden.

Die Frage, ob zur Bildung der Ammoniumhalogenidnebel Wasserdampf nötig ist oder nicht, ist in der Literatur nicht eindeutig entschieden. Unsere Versuche haben ergeben, daß die Bildung der Ammoniumhalogenide auch in Abwesenheit von Wasser quantitativ ist. Obwohl wir die Hydrierung in gereinigtem Wasserstoffstrom ausgeführt und damit die Möglichkeit der Wasserbildung über dem Kontakt ausgeschlossen haben, führte die Analyse von sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Verbindungen zu gleichermaßen genauen Ergebnissen.

Aus dem Prinzip der Bestimmung folgt, daß die Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes nur von den Ammoniumhalogeniden herrühren darf. Die Ammoniumhalogenide müssen vor allem vom Wasser getrennt werden, das bei der Hydrierung sauerstoffhaltiger Verbindungen entsteht. Hierzu brachten wir die Temperatur des Absorptionsgefäßes auf 70° C. Bei dieser Temperatur koaguliert der Wasserdampf die Ammoniumhalogenidnebel und erleichtert ihre Filtration. Bei 70° C ist die Tension selbst des flüchtigsten Ammoniumhalogenids, des Chlorids, noch unerheblich. Aus den Ammoniumhalogeniden entstehen in Gegenwart von Wasserdampf und Ammoniak keine Molverbindungen veränderlicher Zusammensetzung; die Ammoniumhalogenide sind in Ammoniak nicht

flüchtig und adsorbieren letzteres auch nicht. Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid sind nicht, das Ammoniumjodid ist nur wenig hygroskopisch[9]. Die Ammoniumhalogenide bilden sich bei 70° C in vollkommen trockener, chemisch reiner Form, so daß der Halogengehalt durch die Wägung des Absorptionsgefäßes mittels der theoretisch berechneten Faktoren bestimmbar ist.

Bei gravimetrischen Halogenbestimmungen muß man die Pyrolyse derart ausführen, daß durch die thermische Zersetzung nur feste und gasförmige Produkte entstehen können. Elementarer Kohlenstoff muß bereits vor dem Kontakt entfernt werden, da sich dieser sonst am Kontakt abscheidet und dessen Wirksamkeit vermindert und anderseits durch den Gasstrom in das Absorptionsgefäß gelangen kann und dort abgelagert eine Gewichtszunahme verursacht. Im Falle einer unvollkommenen Zersetzung gelangen die Spaltprodukte der Proben, z. B. hochsiedende Destillate, in das Absorptionsrohr und werden bei der dort herrschenden

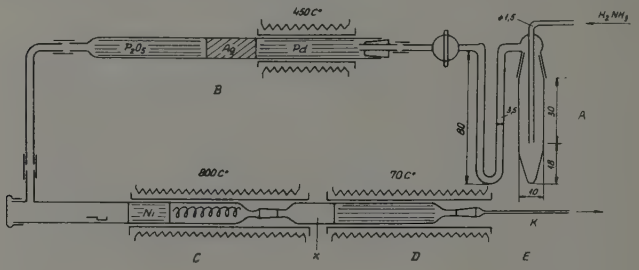


Abb. 1

niederen Temperatur kondensiert. In Gegenwart solcher Kondensate kann auch ein Teil des Wassers gebunden werden und die Halogenbestimmung durch Wägung des Absorptionsgefäßes wird unmöglich. Ähnliche Folgen ergeben sich, wenn in elementarer Form gebildete, unreduzierte Halogene in das Absorptionsrohr gelangen. Zur Vermeidung all dieser Fehler muß man die Temperatur des Kontaktes derart wählen, daß die Reduktion der Halogene quantitativ verläuft, aber die thermische Zersetzung des Ammoniaks über dem Kontakt noch keine größere Geschwindigkeit erreicht. Nach unseren Versuchen läßt sich diese Bedingung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 ml/min und einem Partialdruck des Ammoniaks von 50 bis 80 torr bei 750° C erfüllen.

Experimenteller Teil

Zur Ausführung der Bestimmung verwendeten wir die in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur. Das Hydrierrohr und das Absorptionsrohr

wurden aus Quarz gefertigt. Im Hydrierrohr befanden sich eine 5 cm lange Schicht aus Nickeldrahtstücken und eine 10 cm lange Nickelspirale (Durchmesser 2 mm). Die Rolle des Nickeldrahtes ist eine doppelte: er dient einerseits zum Filtern der bei der Pyrolyse entstandenen Kohlenstoffteilchen aus dem Gasstrom, anderseits zur Bindung des bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen gebildeten Schwefelwasserstoffes als Sulfid. Das Absorptionsrohr enthält eine 12 cm lange Glaswollefüllung und ist bei der Marke x nachträglich angeschmolzen. Das Absorptionsrohr weist bei der Verschmelzungsstelle in Richtung des Kontaktofens einen 4 cm langen leeren Raum auf, der bei der Verbrennung mitsamt dem Schliffpaar bis zur Hälfte innerhalb des Kontaktofens untergebracht ist. Das Ammoniumhalogenid scheidet sich größtenteils in diesem leeren Raum ab, so daß die Glaswollefüllung während der Analysen nicht verstopft wird. Zur Beheizung des Absorptionsgefäßes ist ein Glasmantel mit einer Widerstandsdrahtwicklung (16 V, 30 Ω, 15 Ω/m) vorgesehen. Zur Ableitung des Wasserstoffgases aus dem Absorptionsgefäß oder, in dessen Abwesenheit, aus dem Hydrierrohr dient die Kapillare E. Die Zusammenstellung des Reinigungsrohres mit den entsprechenden Füllungen und die Masse des Ammoniakverdampfers sind aus der Abbildung ersichtlich.

Ausführung der Bestimmung

Die Apparatur wird im Wasserstoffstrom angeheizt, inzwischen wird der Ammoniakverdampfer in Acetonkohlensäureschnee getaucht, mit flüssigem Ammoniak gefüllt und in den Wasserstoffstrom geschaltet. Die Einwaagen muß man so wählen, daß die Gewichtszunahme des Absorptionsrohres 1 bis 2 mg je Analyse erreicht. Die Probe wird im Platinschiffchen in das Hydrierrohr eingebracht und die Luft aus dem Hydrierrohr während 5 bis 6 Minuten ausgetrieben. Hierauf schließt man das Absorptionsrohr an das Hydrierrohr an und schiebt es bis zur Marke x in den Kontaktofen. Die Pyrolyse wird rasch durchgeführt, damit sich Ammoniumhalogenide teilweise schon vor dem Kontakt bilden können. Die Halogenwasserstoffsäuren üben bei der thermischen Zersetzung des Ammoniaks eine Schutzwirkung aus, wodurch sich der Ammoniaküberschuß auch nach dem Nickelkontakt sichern läßt. Nach der Verbrennung werden die im Hydrierrohr abgelagerten Ammoniumhalogenide durch wiederholtes Anheizen während 10 bis 15 Minuten aus dem Hydrierrohr ausgespült. Hierzu ist eine Gasgeschwindigkeit von mindestens 10 ml/min nötig, da sonst die stetige Rücksublimation der Ammoniumhalogenide nicht zu vermeiden ist. Vor Beendigung der Analyse entfernen wir das Absorptionsrohr mitsamt dem Schliff aus dem Kontaktofen und trennen es nach dem Abkühlen des Schliffes vom Hydrierrohr. Zur Wägung wird das Absorptionsgefäß mit trockener

Luft gefüllt. Die Kapillaren werden durch Schliffe abgeschlossen und das Gewicht des Absorptionsrohres nach dem in der Mikroanalyse üblichen Wägeverfahren bestimmt. Die gesättigten Absorptionsgefäße werden von Zeit zu Zeit mit Wasser ausgespült und bei 120° 1 bis 2 Stunden getrocknet. Die Dauer der Analyse beträgt mitsamt der Wägung 30 bis 35 Minuten.

Die Bestimmung läßt sich auch in Gegenwart von Schwefel ausführen. Bei der Analyse schwefelhaltiger Verbindungen wird der Nickeldraht im Hydrierrohr zeitweise ausgewechselt, um den Nickelkontakt vor Abnützung zu bewahren. Etwaiges Auftreten von Schwefelwasserstoff im Absorptionsgefäß stört die Analyse nicht, da bei 70° C aus Ammoniak und Schwefelwasserstoff keine Ammoniumsulfide mehr entstehen können.

In ammoniumjodidhaltigen Absorptionsrohren wird nach längerem Stehen unter der Einwirkung von Licht und Sauerstoff elementares Jod ausgeschieden. Während der Analyse sublimiert ein Teil des Jods mit dem Gasstrom aus dem Absorptionsrohr, was zu einer Gewichtsverminderung des Absorptionsgefäßes führt. Um dies zu vermeiden, werden ammoniumjodidhaltige Absorptionsgefäße täglich ausgespült und zu weiteren Analysen nur leere, getrocknete Absorptionsgefäße verwendet.

Analysenresultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Fehlergrenze der Bestimmungen beträgt $\pm$ 0,2%.

Tabelle 1

Substanz	Einwaage mg	% Cl, Br, J		Abweichung % abs.
		gef.	ber.	
Dinitrochlorbenzol	6,268	17,46	17,51	— 0,05
	6,238	17,37	17,51	— 0,14
N-Chlorsuccinimid	4,625	26,50	26,55	— 0,05
	4,381	26,71	26,55	+ 0,16
p-Chloranilin	3,395	27,64	27,79	— 0,15
	3,717	27,93	27,79	+ 0,14
1-Benzolazo-2-p-Chlorphenyl-naphthylamin	6,983	9,85	9,90	— 0,05
	6,098	9,74	9,90	— 0,16
p-Bromanilin	3,235	46,48	46,45	+ 0,03
	3,052	46,56	46,45	+ 0,11
Tribromphenol	2,512	72,18	72,47	— 0,29
	2,349	72,69	72,47	— 0,22
Tribrombenzylazid	2,451	64,97	64,82	+ 0,15
	2,864	64,92	64,82	+ 0,10
Bromthymolblau	4,546	25,64	25,60	+ 0,04
	4,320	25,43	25,60	— 0,17
Bromphenolblau	3,640	47,78	47,71	+ 0,07
	3,710	47,82	47,71	+ 0,11
p-Jodanilin	3,372	57,75	57,95	— 0,20
	3,351	57,73	57,95	— 0,22

$$\% \text{ Cl, Br, J} = \frac{A \cdot F \cdot 100}{B}.$$

A = mg NH_4Cl, NH_4Br bzw. NH_4J,

F = Faktor ($F_{Cl} = 0{,}66281$, $F_{Br} = 0{,}81585$, $F_J = 0{,}87554$),

B = Einwaage in mg.

Als Vorzug des Verfahrens ist seine Geschwindigkeit zu erwähnen. Die Bestimmungen von Chlor, Brom und Jod lassen sich in gleicher Weise durchführen. Die Analysenergebnisse sind genau, gut reproduzierbar und das Verfahren liefert auch dann zufriedenstellende Ergebnisse, wenn die Bestimmung z. B. nach der Methode von *Schöniger* nicht ausführbar ist.

Zusammenfassung

Es wurde eine gravimetrische Halogenbestimmung zur Analyse organischer Substanzen ausgearbeitet. Die Pyrolyse und Hydrierung wird in ammoniakhaltigem Wasserstoffstrom ausgeführt, die gebildeten Ammoniumhalogenide werden in einem nach dem Hydrierrohr geschalteten Absorptionsrohr gesammelt. Die Analyse läßt sich durch Wägung des Absorptionsrohres ausführen. Gleichzeitige Gegenwart von Schwefel stört die Analyse nicht.

Summary

A gravimetric method has been worked out for determining the halogens in organic materials. The pyrolysis and hydrogenation are conducted in a current of hydrogen containing ammonia, and the ammonium halides formed are collected in an absorption tube attached to the hydrogenation tube. The analysis can be done by weighing the absorption tube. The presence of sulfur does not interfere with the analysis.

Résumé

On a élaboré un dosage gravimétrique des halogènes dans l'analyse des substances organiques. On réalise la pyrolyse et l'hydrogénation dans un courant d'hydrogène contenant de l'ammoniac et l'on recueille les halogénures d'ammonium formés dans un tube à absorption disposé après le tube à hydrogénation. On peut effectuer l'analyse en pesant le tube à absorption. La présence simultanée du soufre ne gêne pas l'analyse.

Literatur

[1] *H. ter Meulen*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **47**, 698 (1928).
[2] *W. Theilacker* und *E. Gessner*, Angew. Chem. **51**, 892 (1938).
[3] *K. Bürger*, Chem. Fabrik **13**, 218 (1940).
[4] *S. Mlinkó*, Mikrochim. Acta [Wien], **1961**, 833.
[5] *H. Remy*, Z. anorg. Chem. **39**, 149 (1926).
[6] *H. Remy* und *H. Finnern*, Z. anorg. Chem. **159**, 241 (1927).
[7] *H. Remy* und *K. Holthusen*, Kolloid-Z. **67**, 167 (1934).
[8] *R. O. E. Davis*, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1576 (1921).
[9] *C. J. Peddle*, J. Chem. Soc. **105**, 1029 (1914).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Über Extraktionen von Metallverbindungen der Di-n-Butylarsinsäure

Von

R. Pietsch und E. Pichler

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1961)

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit[1] wurde darauf hingewiesen, daß sich Metallverbindungen der aliphatischen Arsinsäuren mit organischen Lösungsmitteln aus wäßrigen Lösungen, in denen diese Verbindungen entweder noch gelöst oder schon ausgefallen vorhanden sind, extrahieren lassen. Diese Erscheinung, die als Folge der doppelten Substituierung der aktiven Arsensäuregruppe auftritt, steht in engem Zusammenhang mit der Zusammensetzung dieser Verbindungen. In der zitierten Arbeit wurden die Extraktionsverhältnisse bei den einzelnen Gliedern der homologen Reihe der aliphatischen Arsinsäuren an Hand des Beispieles der Eisenextraktion besprochen. Aus den Beispielen mit anderen Metallionen konnte aber auch geschlossen werden, daß eine Extraktion von Metallverbindungen durch Vertreter der homologen Reihe der aliphatischen Arsinsäuren in größerem Umfange überhaupt erst ab der Di-n-Propylarsinsäure möglich sein wird. Die praktische Arbeit mit höheren Arsinsäuren ist anderseits unangenehm, da diese eine schmierige und fettige Konsistenz haben und auch die meisten Metallsalze der höheren Säuren diese Eigenschaft zeigen. Aus diesen Gründen wurden die Möglichkeiten der Extraktion von Metallverbindungen der Arsinsäuren zuerst am Beispiel der Di-n-Butylarsinsäure untersucht.

Wie schon die qualitativen Versuche zeigten[1], lassen sich nach Umsetzung mit Di-n-Butylarsinsäre bereits sehr viele Metalle, teilweise in starkem Ausmaß, mit organischen Lösungsmitteln extrahieren. Daher wurden solche Extraktionsversuche in quantitativer Verfolgung der Ergebnisse auf eine Reihe von Metallen ausgedehnt. In die Untersuchungen wurden die Metallionen Zn^{2+}, Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Be^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zr^{4+}, Ca^{2+} und Mg^{2+} einbezogen.

Es wurde darauf Bedacht genommen, daß gegenüber den einzelnen Metallionen jeweils ein etwa vierfacher molarer Überschuß an Säure vorlag, ohne im einzelnen auf die Wertigkeiten der Ionen und das sich

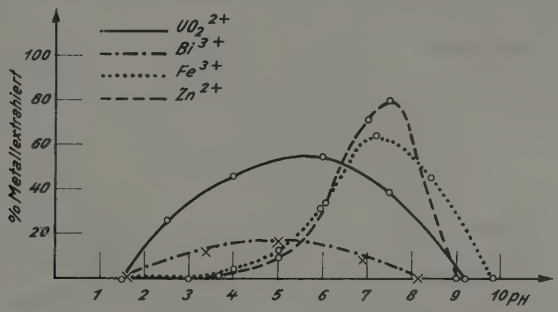


Abb. 1. Extraktionskurven der Metallverbindungen von Di-n-Butylarsinsäure mit Benzol

daraus vermutlich ergebende Verhältnis Rücksicht zu nehmen. In 80 ml wurden rund 0,4 Milligrammion Metall und 1,8 Millimol Di-n-Butylarsinsäure in einem Scheidetrichter mit Ammoniak auf die einzelnen bei den Versuchen gewünschten p_H-Werte eingestellt. Hierauf wurde mit 20 ml des organischen Lösungsmittels versetzt und mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Schicht abgelassen, mehrmals, ohne zu schütteln, mit einigen Milliliter Extraktionsmittel Hahnbohrung und Rohransatz

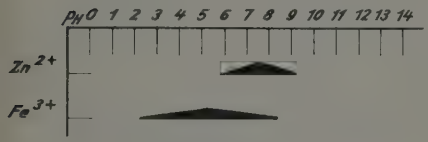


Abb. 2. Cyklohexan

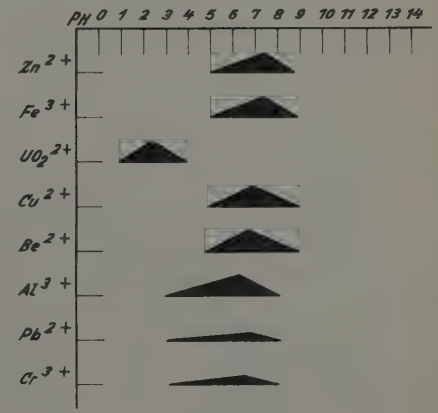


Abb. 3. Essigester

nachgewaschen und hierauf das organische Lösungsmittel abdestilliert. Im Rückstand wurde dann nach verschiedenen Methoden die Bestimmung der extrahierten Menge des eingesetzten Metalls vorgenommen. Soweit möglich, wurde nach Auflösen des Destillationsrückstandes in verd. Salzsäure das Metall mit ÄDTA titriert. In einigen Fällen, wie etwa bei Beryllium, Alu-

minium und Chrom, wurde der Extraktionsrückstand mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure mineralisiert und die Bestimmung der Metalle, nach Ermittlung des Arsengehaltes durch Abdestillieren, gravimetrisch durchgeführt.

Wie zu erwarten war, zeigten die bei den einzelnen Ver-

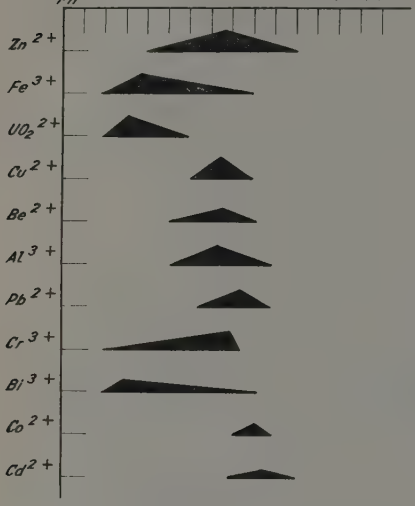


Abb. 4. Chloroform

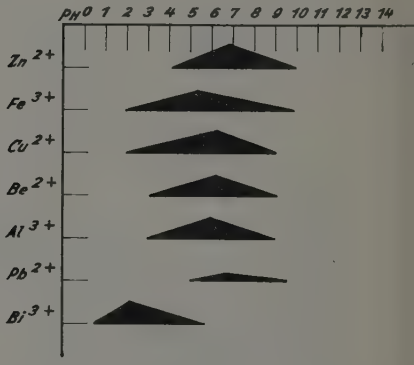


Abb. 5. Methylenchlorid

suchen extrahierten Metallmengen eine starke Abhängigkeit vom p_H-Wert der wäßrigen Lösung. Im allgemeinen erstreckten sich die unter den angegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Extraktionskurven über mehrere p_H-Werte mit einem langsamen Ansteigen und Absinken der jeweils extrahierten Metallmenge. Schmale Extraktions-p_H-Gebiete mit gleichzeitiger starker Extraktion sind sehr selten.

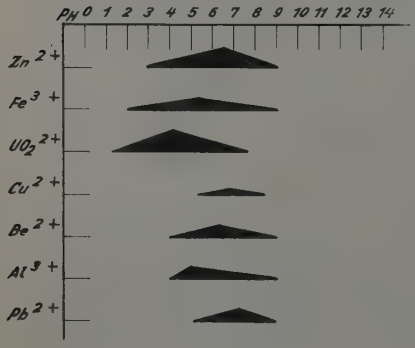


Abb. 6. Chlorbenzol

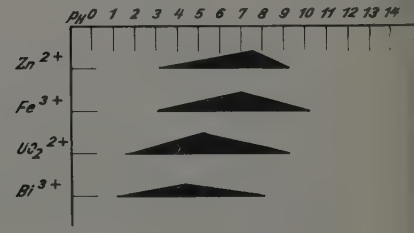


Abb. 7. Benzol

In Abb. 1 sind als Beispiel die Extraktionskurven der mit Benzol extrahierten Metalle wiedergegeben.

Eine ganze Reihe von Metallen zeigte bei diesen Versuchen keine oder nur eine ganz unbedeutende Extraktion, so daß sie in den Extraktionskurven und den sonstigen Angaben nicht aufscheinen und als nicht extrahierbar gelten. Dazu muß gesagt werden, daß dieser Schluß keine allgemeine Gültigkeit hat, sondern streng nur unter den angegebenen Versuchsbedingungen gilt. Unter anderen Konzentrationsbedingungen ergeben sich auch bei anderen Metallionen manchmal merkliche Extrak-

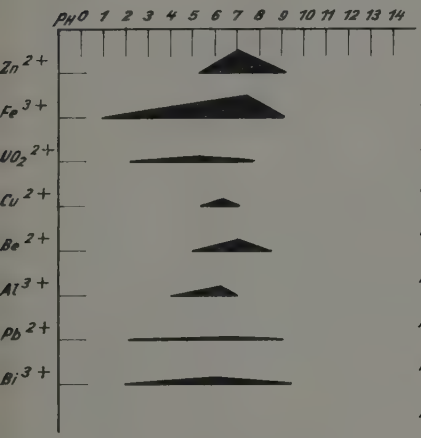


Abb. 8. Tetrachlorkohlenstoff

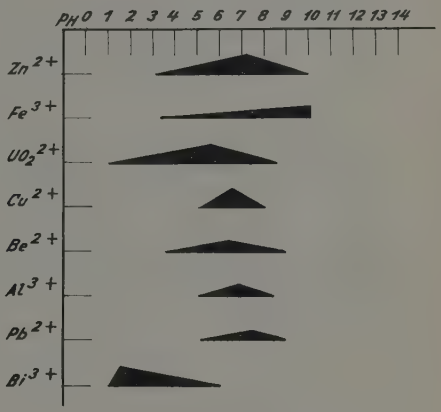


Abb. 9. Trichloräthylen

tionen. Dies ist auf die verschiedene Bildungstendenz der einzelnen Metallverbindungen sowie auf die bereits unter anderen Umständen aufgefundene sehr merkliche Hydrolysierbarkeit der extrahierbaren Verbindungen zurückzuführen.

Weiters wurde beobachtet, daß sich verschiedene Extraktionsmittel gegen die einzelnen Metallverbindungen durchaus verschieden verhalten. Dies gilt sowohl hinsichtlich jener Metalle, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen extrahiert wurden, als auch bezüglich des günstigsten p_H-Gebietes der Extraktion und der jeweils erreichbaren Extraktionsausbeute.

In Abb. 2 bis 9 sind in vereinfachten graphischen Darstellungen die mit den untersuchten organischen Lösungsmitteln erzielten Extraktionsverhältnisse in bezug auf die Lage des p_H-Gebietes und des Maximums der Extraktion wiedergegeben. Metalle, die keine oder keine merkliche Extraktion ergaben, fehlen in diesen Zeichnungen.

In der Tabelle 1 sind ferner die erreichten maximalen Extraktionen der Metalle in Prozenten der eingesetzten Menge angegeben.

Tabelle 1. Extrahierte Menge Metall beim p_H der maximalen Extraktion in Prozent

Lösungsmittel	Zn^{2+}	Fe^{3+}	UO_2^{2+}	Cu^{2+}	Be^{2+}	Al^{3+}	Pb^{2+}	Cr^{3+}	Bi^{3+}	Co^{2+}	Cd^{2+}
Methylenchlorid ..	92	98		96	96	96	4		92		
Chloroform	94	95	50	91	70	76	94	84	64	30	16
Essigester.....	80	76	80	86	78	72	10	6			
Trichloräthylen ..	88	40	80	80	24	40	18		50		
Tetrachlorkohlenstoff	76	82	6	10	46	20	4		10		
Chlorbenzol	78	48	94	6	36	52	18				
Benzol	80	63	54						18		
Cyklohexan	28	10									

Aus dieser Tabelle sieht man auch die starke Unterschiedlichkeit der bei den einzelnen Lösungsmitteln erreichten Extraktion. Teilweise gehen unter den Versuchsbedingungen mehr als 90% des eingesetzten Metalls bei einer einzigen, durchaus nicht unter günstigsten Bedingungen durchgeführten Extraktion in die organische Phase über. Auch konnte festgestellt werden, daß zwischen der Löslichkeit der reinen Di-n-Butylarsinsäure in den einzelnen Lösungsmitteln und dem Ausmaße der jeweils erzielten Extraktion der einzelnen Metalle kein Zusammenhang besteht.

Tabelle 2. Löslichkeit der Di-n-Butylarsinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	1 ml gesättigte Lösung enthält bei Zimmertemperatur mg Säure
Wasser	30
Chloroform	300
Methylenchlorid	130
Tetrachlorkohlenstoff	2
Trichloräthylen	15
Chlorbenzol	7
Benzol.....	4
Cyklohexan	1
Essigester.....	1

Chloroform löst rund zehnmal soviel reine Di-n-Butylarsinsäure wie Wasser, während Essigester, der eine dem Chloroform sehr ähnliche Extraktionsfähigkeit zeigt, nur ein Zehntel des Lösungsvermögens des Wassers gegenüber reinem Reagens bietet. Das beste Extraktionsmittel ist Chloroform, während Methylenchlorid zwar etwas weniger Metalle, diese aber in größerem Ausmaß zu extrahieren vermag.

Da sich einige Metalle als Verbindungen mit Di-n-Butylarsinsäure überhaupt nicht extrahieren lassen, extrahierbare Metallverbindungen sich aber in ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sehr stark

unterscheiden, ist in vielen Fällen eine Trennungsmöglichkeit für Metallionen gegeben.

Ein weiterer vorteilhafter Umstand ist, daß sich die reine Di-n-Butylarsinsäure auch in sehr stark saurem Milieu noch mit Chloroform extrahieren läßt. Da sich unter solchen Bedingungen noch keine extrahierbaren Metallverbindungen bilden, ist die Wiedergewinnung der Säure leicht möglich, zumal auch die Möglichkeit zur Entfernung des nach der Extraktion zurückbleibenden Reagensüberschusses aus den extrahierten Lösungen vor einer weiteren Bearbeitung gegeben ist.

Zur Wiedergewinnung werden die gesammelten Lösungen mit Salzsäure angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wird hierauf unter Absaugen durch einen Kühler abgedunstet. Der Rückstand wird in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge die mitextrahierte Salzsäure abgestumpft und die Säure auskristallisieren gelassen. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man sie völlig rein.

Zusammenfassung

Es wird über die Möglichkeit der Extraktion von Metallionen in Form ihrer Verbindungen mit Di-n-Butylarsinsäure berichtet. Eine Reihe von Metallen und organischen Lösungsmitteln wurde untersucht; die jeweils günstigsten Extraktionsbedingungen werden mitgeteilt. Die Möglichkeiten zur Durchführung von Trennungen werden aufgezeigt und auch ein Weg zur Wiedergewinnung und Entfernung des Reagens angegeben.

Summary

A report is given of the possibility of the extraction of metal ions in the form of their compounds with di-n-butylarsinic acid. A number of metals and organic solvents were investigated; the favorable extraction conditions were determined in each case. The possibilities for making separations were noted and a method was also given for the recovery and the removal of the reagent.

Résumé

On expose la possibilité de l'extraction d'ions métalliques sous forme de leurs composés avec l'acide di-n butylarsinique. On a étudié une série de métaux et de solvants organiques; on communique les conditions d'extraction favorables. On met en évidence les possibilités d'exécuter les séparations et l'on propose aussi un moyen de récupérer et de séparer le réactif.

Literatur

[1] *R. Pietsch* und *E. Pichler*, Mikrochim. Acta [Wien], **1961**, 582.

Aus der chemischen Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G., Basel

Mercurimetrische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom im Dezimilligrammbereich

Von

A. Dirscherl und F. Erne

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. Juli 1961)

In Fortsetzung unserer Arbeit über die mercurimetrische Bestimmung der direkt titrierbaren *Hydrohalogenide* organischer Basen[1] soll nunmehr über die Analyse organisch gebundenen Chlors und Broms berichtet werden.

Wie aus drei Publikationen jüngsten Datums hervorgeht[2,3,4], wurde die mercurimetrische Endbestimmung im Anschluß an die Rohr- bzw. Kolbenverbrennung im Milligrammbereich auch in anderen Laboratorien mit Erfolg verwendet.

Zur Mineralisierung organischer, halogenhaltiger Substanzen wurden in der Literatur zahlreiche Methoden, wie reduzierender Aufschluß mit Kalium[5] oder Magnesium[6], oxydativer Aufschluß mit Natriumperoxyd[7], nasse Veraschung mit Chromschwefelsäure[8], Kolbenverbrennung[9] und Verbrennung im Rohr[3,10 14] beschrieben. Wegen ihrer besonderen Sauberkeit und der geringstmöglichen Anfälligkeit gegenüber Störungen durch Blindwerte gaben wir für den Dezimilligrammbereich der Rohrverbrennung den Vorzug.

Blindwerte waren vor allem beim Aufschluß mit Kalium (auch aus dem Glas der Aufschlußröhrchen) und mit Natriumperoxyd zu erwarten, abgesehen vom Einschleppen erheblicher Fremdsalzkonzentrationen. Auch die Kolbenverbrennung in der allgemein üblichen Ausführungsform der Einwaage auf Filtrierpapier arbeitet nicht blindwertfrei (s. auch [2]). Sie zeigt nach unseren Erfahrungen einen konstanten Blindwert, der vom Filtrierpapier stammt, und einen individuellen „Manipulationsblindwert", der vom Analytiker eingeschleppt wird, sofern nicht mit Handschuhen gearbeitet und auf diese Weise Fingerabdrücke auf dem Filtrierpapier vermieden werden. Je nach Analytiker liegen bei uns diese Blindwerte zwischen 0,10 und 0,14 ml 0,01-n Quecksilber(II)-perchloratlösung, sind also für den Milligrammbereich durchaus tragbar. Beim Dezimilligrammverfahren würden sie jedoch empfindlich stören, da sie bereits in der Größenordnung der Titrationsvolumina liegen.

Auch die Verbrennung in der Leuchtgas-Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme[15,16] dürfte aus Gründen zu hoher Leerwerte ungeeignet sein.

Die Bestimmung von Chlor im Dezimilligrammbereich nach der Rohrverbrennungsmethode wurde bereits von *Kuck* und Mitarbeitern[13] mit potentiometrischer Endpunktsanzeige einer argentometrischen Titration beschrieben. Die Autoren verwendeten im wesentlichen die Spiralrohrmethode nach *Pregl*[10], nur die Abmessungen des Verbrennungsrohres wurden verkleinert.

Die guten Erfahrungen, die bisher bei uns mit der Verbrennungsmethode nach *Wagner* und *Bühler*[12] im Milligrammbereich vorlagen, bewogen uns, diese für die weiteren Versuche beizubehalten; nur das Absorptionsrohr wurde als Perlenrohr gestaltet[14], im Durchmesser und in der Länge verkleinert, so daß eine Menge von 4,5 ml Flüssigkeit genügt, es quantitativ auszuspülen.

Bemerkungen zur Rohrfüllung

Bei Übernahme der nach dem Milligrammverfahren als Rohrfüllung dienenden Quarzwolle als Kontakt[12] (Temperatur des Langbrenners 800 bis 900°) hatten wir zunächst unbrauchbare Resultate erhalten. Im Leerversuch waren Blindwerte von 10 bis 20 μl 0,01-n Maßlösung zu beobachten, die außerdem nicht konstant waren. Die Verbrennungen einiger Testsubstanzen lagen erheblich unter dem Sollwert.

Es wurde zunächst eine unvollkommene Absorption in dem wesentlich verkleinerten Perlenrohr vermutet, jedoch ergab eine mit einer 5-mg-Einwaage ausgeführte Analyse ein innerhalb der Fehlergrenze liegendes Ergebnis. Es mußte daher an eine Halogen bindende Verunreinigung der Quarzwollefüllung gedacht werden (Erdalkalien ?), die bei der Temperatur von 800 bis 900° durch allmähliche Zersetzung Anlaß zu dem Blindwert gab.

Vorerst wurden vor weiteren Analysen je 1 Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure „verbrannt", eine Maßnahme, die besonders bei längere Zeit in Gebrauch stehenden Verbrennungsrohren geeignet ist, Blindwerte auszuschalten[17]; doch auch dies führte nicht zum Ziel.

Nun wurde versucht, Quarzkörner p. a. Merck, die vorher mit konz. Salpetersäure ausgekocht und säurefrei gewaschen worden waren, als Rohrfüllung einzusetzen. Diese Maßnahme und eine Erhöhung der Ofentemperatur auf 1000° brachte schließlich den gewünschten Erfolg. Die Blindwerte verschwanden und korrekte Resultate wurden erzielt.

Bemerkungen zur Titration

Wir haben zunächst, wie früher beschrieben[1], mit einer Gilmont-Bürette unter Verwendung 0,01-n Quecksilberperchloratlösung gearbeitet. Für die weiteren Versuche benützten wir mit gutem Erfolg die Ultramikrobürette nach *Sanz*[18] (Beckman/Spinco Mikrotitrator, Modell 153).

Diese Bürette erlaubt bei einer Kapazität von 200 μl eine Dosierung von 0,01 μl, wobei von uns nur die 0,1-μl-Teilung in Anspruch genommen wurde. Den veränderten Volumenverhältnissen angepaßt, wurde nunmehr mit 0,1-n Quecksilberperchloratlösung titriert; dies hat den Vorteil der wesentlich geringeren Verdünnung der zu titrierenden isopropanolischen Lösung mit der wäßrigen Quecksilbermaßlösung.

Für das bei uns vorliegende Volumen von 5 ml war die Vibrationsrührung unbrauchbar und es wurde mit Magnetrührer gerührt. Auch die Bürettenspitze wurde umgebaut, da nach beendeter Titration Diffusion von Maßlösung in die zu titrierende Lösung beobachtet werden konnte (s. Geräte).

White[2] hat festgestellt, daß der „scheinbare" p_H-Wert für die mercurimetrische Titration in alkoholischer Lösung in den Grenzen 3,6 $\pm$ 0,5 liegen soll. p_H-Messungen unserer Titrationslösungen vor und nach der Titration bewegten sich in diesem Bereich. Den von *White* beschriebenen Effekt der Störung der Titration durch Sulfationen im Sinne einer Hemmung des Indikatorumschlages (ein Überschuß an Maßlösung verstärkt die Umschlagsfarbe kaum) konnten wir auch im Dezimilligrammbereich beobachten und durch vorhergegangenen Zusatz von 0,1 ml 0,1-m Bariumnitratlösung beheben. Bei vorsichtiger Titration wurden aber auch ohne Ausfällung des Sulfates richtige Resultate erzielt (s. Tabelle 1).

Apparatives

Verbrennungsautomat, bestehend aus: Automat Type A 1 mit 60-mm-Kurzbrenner und 200-mm-Langbrenner, Stabilisator Type ST 220/42 V, 750 W (Hersteller: Dr. Hans Hösli, Bischofszell).

Verbrennungsrohr aus durchsichtigem Quarz, mit Schliffkern NS 10 verkürzt, Länge 450 mm, Außendurchmesser zirka 12 mm, Innendurchmesser zirka 9 mm.

Sperrkörper aus Quarz, Länge zirka 40 mm, in das Rohr passend.

Absorptionsrohr aus durchsichtigem Quarz, mit Schliffhülse NS 10 verkürzt, Länge 225 mm, Innendurchmesser 6 mm.

Quarzwolle (Société électrothermique de la Tour-de-Trême, La Tour-de-Trême).

Quarz, gewaschen und geglüht, Merck p. a.

Sowohl die Quarzwolle als auch die Quarzkörner werden „prophylaktisch" einige Stunden mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad digeriert, mit dest. Wasser säurefrei gewaschen und im Muffelofen bei zirka 800° 1 Stunde geglüht; diese Operation wird einmal wiederholt.

Glasperlen zur Füllung des Absorptionsrohres, Durchmesser zirka 2 mm.

Ultramikrowaage, Modell UM 7, mit Wägeschiffchen aus Platin, Gewicht des Schiffchens 100 mg (Firma E. Mettler, Zürich).

Gilmont Micropipet-Buret, mit Kolben und Zylinder für 1 ml Fassungsvermögen (Manostat Corp., New York 13, N. Y.).

Beckman/Spinco Mikrotitrator, Modell 153 (Beckman Instruments GmbH., München 45).

Der Vibrationsrührer wird abmontiert. Die Polyäthylenspitze tauscht man gegen eine Glasspitze aus, die zu einer feinen Kapillare von 0,15 bis 0,20 mm Innendurchmesser ausgezogen wird; zur Hintanhaltung von Diffusion biegt man die Kapillare 3 bis 4 mm vor dem unteren Ende senkrecht nach oben.

Magnetrührwerk mit in Glas eingeschmolzenem Rührer.

Titrierbecher. Es werden die früher beschriebenen Glaszylinder mit flachem Boden und zirka 20 mm Innendurchmesser verwendet[1]. Für die Titration mit dem Beckman-Mikrotitrator verkürzt man ihre Höhe zweckmäßig auf 30 mm.

Reagenzien

Isopropanol p. a. wird, sollte es mit Halogenidspuren verunreinigt sein, mit Kaliumhydroxydlösung vermischt und destilliert.

0,01-n Quecksilberperchloratlösung, *Diphenylcarbazon* und *0,1-n Perchlorsäure* werden wie früher beschrieben[1] verwendet.

0,1-n Quecksilberperchloratlösung: Man schlämmt 1,0831 g Quecksilber(II)-oxyd p. a. in zirka 10 ml dest. Wasser auf und löst auf dem siedenden Wasserbad durch tropfenweisen Zusatz von Perchlorsäure p. a. ($D = 1{,}54$, zirka 60%ig). Theoretisch und erfahrungsgemäß ist hierzu eine Menge von 1,09 ml erforderlich. Die klare Lösung wird mit 1 Tropfen Perchlorsäure im Überschuß versetzt und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Wasserstoffperoxydlösung, zirka 5%ig: Perhydrol Merck p. a. wird mit dest. Wasser im Verhältnis 1 : 5 verdünnt.

Zur Reinheitsprüfung der verwendeten Reagenzien Isopropanol, Wasserstoffperoxyd und dest. Wasser werden 0,5 ml 5%iges Wasserstoffperoxyd, 0,5 ml dest. Wasser und 4 ml Isopropanol in den gereinigten Titrierbecher pipettiert und, wie in der Arbeitsvorschrift beschrieben, titriert. Der Leerwert beträgt bei uns 3 μl 0,01-n bzw. 0,3 μl 0,1-n Quecksilberperchloratlösung (zirka 1 μg Chlorid entsprechend) und wird vom Titrationsvolumen abgezogen.

Arbeitsvorschrift

Eine schematische Darstellung des Verbrennungstraktes ist aus Abb. 1 ersichtlich. Der zur Verbrennung dienende Sauerstoff strömt zuerst durch einen mit Paraffinöl gefüllten Druckregler, dann durch ein mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat beschicktes U-Rohr, anschließend durch ein Rotameter (Flowmeter G 9142 C, The Emil Greiner Co., New

York 13, N. Y.) und tritt dann durch ein in der Bohrung eines Gummistopfens sitzendes Röhrchen in das Verbrennungsrohr ein.

Die Füllung des Verbrennungsrohres besteht vom Schliffkern ausgehend aus einem Quarzwollepfropfen, einer Schicht Quarzkörner und als Abschluß wieder einem Quarzwollepfropfen. Die Rohrfüllung ragt zirka 10 bis 20 mm aus dem vom Langbrenner begrenzten Ende in Richtung Kurzbrenner heraus. Der am entgegengesetzten Ende befindliche Schliff liegt, ohne hervorzustehen, noch in der Bohrung des Langbrenners (s. Abb. 1).

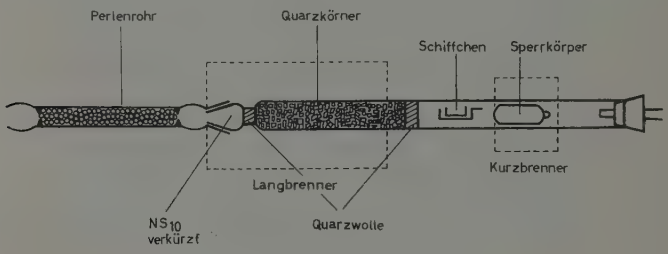


Abb. 1

Das Perlenrohr ist kurz vor den beiden Enden mit „Einstichstellen" versehen, die ein Herausfallen der Glaskügelchen verhindern. An dem der Schliffhülse entgegengesetzten Ende ist es leicht trichterförmig aufgetrieben.

Schliffhülse des Absorptionsrohres und Schliffkern des Verbrennungsrohres müssen sehr exakt passen und sind von Hand aufeinander einzuschleifen. Sie werden trocken, ohne Schmiermittel verwendet (s. auch [12] und [14]).

Die Temperatur des Langbrenners wird auf zirka 1000°, die des Kurzbrenners auf zirka 900° einreguliert. Mit Hilfe des Druckreglers wird die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes auf etwa 6 ml/min gebracht*.

In das vorher unter Durchsaugen von dest. Wasser (ein neues Absorptionsrohr wird zuerst mit konz. Salpetersäure gereinigt) gespülte Absorptionsrohr werden nun vom Schliffende her 0,5 ml 5%iges Wasserstoffperoxyd einpipettiert. Das Rohr wird einige Sekunden senkrecht gehalten, bis eine Benetzung der am unteren Ende befindlichen Perlen sichtbar ist.

* p-Chlorbenzoesäure als Testsubstanz wurde auch bei einer Geschwindigkeit von 10 ml O_2 pro Minute mit Erfolg verbrannt.

Dann trocknet man die Schliffhülse in der Gasflamme und steckt sie mit leicht drehender Bewegung auf den Schliffkern des Verbrennungsrohres.

Je nach Halogengehalt werden nun zwischen 0,2 und 1,5 mg Substanz auf der Ultramikrowaage UM 7 in das 100-mg-Platin-Schiffchen eingewogen. Wegen seiner geringen mechanischen Stabilität wird das Wägeschiffchen mit Hilfe einer Platinspitzenpinzette in das in der Mikroelementaranalyse übliche Verbrennungsschiffchen aus Platin (Gewicht zirka 0,5 g) gestellt, und beide Schiffchen werden in das Verbrennungsrohr geschoben. Nach Einbringen des Sperrkörpers und Verschließen des Rohres mit dem Gummistopfen wird bei einem Vorschub des Kurzbrenners von zirka 10 mm/min verbrannt. Die Verbrennung ist in 10 Minuten beendet, weitere 5 Minuten wird im Sauerstoffstrom nachgespült. Man nimmt das Absorptionsrohr von der Apparatur ab, läßt es 5 Minuten zum Erkalten des Schliffes horizontal liegen und spannt es anschließend mit der Schlifföffnung nach unten senkrecht in eine Klammer ein; es ist zu beachten, daß man bereits während des Einspannens den Titrierbecher mit Rührer unter das Schliffende gestellt hat. Nun werden 0,5 ml dest. Wasser und portionsweise je viermal 1 ml Isopropanol in das obere Ende des Perlenrohres pipettiert, wobei man vor jeder neuen Zugabe wartet, bis die vorhergegangene Portion in den Becher abgeflossen ist. Schließlich spült man den Schliff mit einem feinen Isopropanolstrahl außen ab.

Der Titrierbecher wird anschließend auf das Magnetrührwerk gestellt, sein Inhalt mit 1 Tropfen 0,1-n Perchlorsäure und 3 Tropfen Diphenylcarbazonlösung versetzt und, wie früher beschrieben[1], mit 0,01-n Quecksilberperchloratlösung titriert. Vom Volumen wird der vorher ermittelte Reagenzienblindwert (in unserem Falle 3 μl) abgezogen.

Bei Verwendung des Beckman-Mikrotitrators werden zunächst der Vibrationsrührer und die Plastikhalterung, die der Aufnahme der Original-Titrationsnäpfchen aus Plexiglas dient, entfernt. Der Titrationsbecher mit Rührer wird in die kreisrunde Öffnung des Titratorfußes auf das darunter befindliche Rührwerk eingesetzt und der übrige Teil des Titratorfußes mit Hilfe einer verstellbaren Unterlage (z. B. „Boy" Laborständer, Rudolf Grauer AG., Degersheim/SG.) auf gleiche Höhe des Rührwerkes gebracht. Die U-förmig nach oben gebogene Glasspitze der Bürette taucht natürlich auch hier in die zu titrierende Lösung. Die Titration erfolgt mit 0,1-n Quecksilberperchloratlösung; vom Volumen der verbrauchten Maßlösung werden analog 0,3 μl als Korrektur für den Blindwert abgezogen.

Die im folgenden aufgeführte Tabelle zeigt Analysenresultate, die mit der Gilmont-Bürette und dem Beckman-Mikrotitrator erhalten wurden.

Tabelle 1. Verbrennungen im Dezimilligrammbereich

Substanz	Gilmont-Bürette				% Hal. ber.	Beckman-Mikrotitrator			
	mg Einwaage	µl 0,01-n $Hg(ClO_4)_2$	% Hal. gef.	Δ %		mg Einwaage	µl 0,1-n $Hg(ClO_4)_2$	% Hal. gef.	Δ %
p-Chlorbenzoesäure	0,5129	325	22,49	— 0,16	22,65	1,0977	70,4	22,74	+ 0,09
	0,4666	299	22,72	+ 0,07		1,2407	78,7	22,49	— 0,16
	0,6325	403	22,59	— 0,06		0,7420	47,6	22,75	+ 0,10
	0,8287	525	22,46	— 0,19		1,6505	105,3	22,62	— 0,03
	1,2387	789	22,58	— 0,07		0,8275	53,1	22,75	+ 0,10
	0,6191	395	22,62	— 0,03					
p-Brombenzoesäure	0,5486	273	39,77	+ 0,02	39,75	1,0957	54,6	39,82	+ 0,07
	0,9853	491	39,82	+ 0,07		0,7616	38,0	39,87	+ 0,12
p-Chloracetanilid	0,7548	445	20,90	0,01	20,91	1,9220	113,4	20,92	+ 0,01
	0,8444	498	20,91	0,00					
Hexachlorbenzol	0,3995	839	74,46	- 0,24	74,70	0,3748	79,0	74,74	+ 0,04
	0,3245	681	74,41	— 0,29		0,3515	74,4	75,05	+ 0,35
	0,4406	934	75,16	+ 0,46		0,2517	53,1	74,80	+ 0,10
	0,1563	328	74,41	— 0,29					
	0,2572	543	74,86	+ 0,16					
Benzylthiuroniumchlorid	1,3230	649	17,39	— 0,10	17,49	1,0121	49,9	17,48*	— 0,01
	0,7012	347	17,55	+ 0,06		0,8050	39,1	17,22*	— 0,27
						0,9555	47,3	17,55*	+ 0,06
						1,0242	50,5	17,48	— 0,01
Chlordinitrobenzol	0,8973	442	17,46	— 0,04	17,50				
	1,2488	619	17,57	+ 0,07					
Dibrombenzol	0,5400	456	67,48	— 0,29	67,77				
	0,7632	646	67,64	— 0,13					
Glykokolläthylesterhydrochlorid	1,1556	829	25,44	+ 0,04	25,40				
	0,8765	628	25,40	0,00					

* Das bei der Verbrennung entstandene Sulfation wurde vor Beginn der Titration durch Zugabe von 0,1 ml 0,1-m $Ba(NO_3)_2$-Lösung ausgefällt.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen im Dezimilligrammbereich werden Substanzmengen von 0,2 bis 2 mg im Sauerstoffstrom in einem mit Quarzkörnern gefüllten Verbrennungsrohr bei 1000° verbrannt und die Oxydationsprodukte in einem kleinen Perlenrohr mit Wasserstoffperoxydlösung absorbiert. Nach Ausspülen des Perlenrohres mit Isopropanol erfolgt die Endbestimmung durch Titration mit 0,01-n bzw. 0,1-n Quecksilberperchloratlösung.

Summary

To determine chlorine and bromine in organic compounds in the decimilligram range, samples weighing from 0.2 to 2 mg were burned at 1000° in a stream of oxygen in a combustion tube filled with quartz grains. The oxidation products were absorbed in a solution of hydrogen peroxide in a small bead tube. After the latter was rinsed out with isopropanol, the final determination was made by titration with 0.01 or 0.1 *N* mercury perchlorate solution.

Résumé

Afin de doser le chlore et le brome dans les composés organiques, dans le domaine du décimilligramme, on a brûlé dans un courant d'oxygène à 1000° des quantités de substance de 0,2 à 2 mg, dans un tube à combustion rempli de grains de quartz et l'on a absorbé les produits d'oxydation dans l'eau oxygénée d'un petit tube à perles. Après lavage du tube à perles par l'isopropanol, on effectue le dosage final en titrant par une solution de perchlorate de mercure 0,01 ou 0,1 *N*.

Literatur

[1] *A. Dirscherl* und *F. Erne*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 401.
[2] *C. F. White*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 449.
[3] *E. Pella*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 472.
[4] *W. A. Cook*, Microchem. J. **5**, 67 (1961).
[5] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 1, 75 (1952).
[6] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 74.
[7] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 769 (1951).
[8] *M. K. Zacherl* und *H. G. Krainick*, Mikrochem. **11**, 61 (1932).
[9] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.
[10] *Pregl-Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 120.
[11] *W. Grote* und *H. Krekeler*, Angew. Chem. **46**, 106 (1933).
[12] *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).
[13] *J. A. Kuck*, *Martha Daugherty* und *Doris K. Batdorf*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 297.
[14] *H. Wagner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 21.
[15] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **64**, 133 (1952).
[16] *F. Ehrenberger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 192.
[17] Privatmitteilung von Herrn Dr. *W. Padowetz*.
[18] *M. C. Sanz*, Chimia **13**, 192 (1959).

Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Anwendung der Ringofenmethode zum Nachweis einiger Heteroelemente in organischen Verbindungen

Von

T. Meisel, A. Németh und L. Erdey

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. Juli 1961)

Der Nachweis von Heteroatomen in organischen Verbindungen erfordert in der Regel zwei Operationen:

1. Die meistens homöopolare Bindung muß durch geeignete Methoden in eine heteropolare Bindung verwandelt werden;

2. die erhaltenen wasserlöslichen Ionen werden mit empfindlichen Reaktionen nachgewiesen.

Zur Zerstörung der organischen Substanz verfügt man über mehrere reduzierende und oxydative Methoden[1].

Deren Wahl hat so zu erfolgen, daß die Ionen oder Verbindungen möglichst quantitativ zu erhalten sind und in geeigneter Form entstehen, um sie mit spezifischen, empfindlichen Reaktionen einfach, ohne besondere Operationen nachweisen zu können. Diese Forderungen sind besonders bei Untersuchungen im Mikromaßstab wichtig.

Wir wendeten zum Aufschluß metallisches Kalium nach der Vorschrift von *Feigl*[2] an. 0,5 bis 2 mg Probe lassen sich auch in Anwesenheit von Polynitroverbindungen vollständig gefahrlos aufschließen. Beim Aufschluß von Schwefelverbindungen entsteht unabhängig von der Bindung des Schwefels immer Sulfidion, bei Halogenverbindungen immer das entsprechende Halogenidion. Stickstoff bildet im allgemeinen Cyanid. Dieser Vorgang ist aber nicht unbedingt quantitativ, manchmal unterbleibt er sogar vollständig. Bei Diazo-, Azo- und Polynitroverbindungen verläuft die Zersetzung z. B. unter Stickstoffentwicklung[3]. Bei Hydrazinverbindungen geht ein Teil des Stickstoffs in Ammoniak über[2]. Enthält die Verbindung auch Sauerstoff, so muß man auch mit Cyanatbildung rechnen[7]. Gewisse heterocyklische Verbindungen verdampfen,

ohne in Reaktion zu treten[4]. Im allgemeinen entsteht aber beim Zerstören der meisten Stickstoffverbindungen mit Alkalimetallen genügend Cyanid, um so den Stickstoff nachweisen zu können. Bei gemeinsamer Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff kann auch Thiocyanat entstehen (*Vogel*[1]). Je mehr Schwefel die Verbindung im Vergleich zum Stickstoff enthält, desto mehr tritt die Thiocyanatbildung in den Vordergrund. Auch die Menge des beim Aufschluß verwendeten Alkalimetalls beeinflußt das Ausmaß der Thiocyanatbildung, da gemäß dem Gleichgewicht

$$MeSCN + 2\,Me \rightleftharpoons Me_2S + MeCN$$

größere Mengen Alkalimetall die Thiocyanatbildung zurückdrängen. Bei der Untersuchung schwefel- und stickstoffhaltiger Verbindungen ist es deshalb ratsam, auch auf Thiocyanat zu prüfen, da ein positives Ergebnis eindeutig die Gegenwart beider Elemente beweist. Wir untersuchten verschiedene stickstoff- und schwefelhaltige organische Verbindungen und fanden, daß nicht bei allen Thiocyanat gebildet wurde (siehe Tab. 1).

Die Methoden zum Nachweis der ionisierten Heteroatome sind wohlbekannt, sie unterscheiden sich nur in der Trennung der Anionen und in der Beseitigung der verschiedenen Störungen. Zur Trennung der Anionen fanden wir die bisher nur bei Kationen angewandte Ringofentechnik von *Weisz*[5] sehr geeignet. Sie ermöglicht einen schnell ausführbaren, einfachen, gefahrlosen Nachweis.

Tabelle 1

Verbindung	Thiocyanatreaktion	Anmerkung
Sulfanilsäure	+	
B_1-Vitaminphosphat	—	
4-Aminobenzolsulfothiocarbamid	—	
Thiocarbamid	+	
Thiodiphenylamin	—	
p-Nitrochlorbenzolsulfosäure	+	
N-N′-Diphenylthiocarbamid	—	
2-Chlor-5-Nitrobenzolsulfosäure	+	sehr schwach
4-Amino-4′-Nitrodiphenylamin-3′-sulfosäure	+	

Prinzip der Methode

In der nach dem Kaliumaufschluß erhaltenen wäßrigen Lösung weist man mit Bleiionen das Sulfid, nach Ansäuern das Jodid nach. Der beim Ansäuern gegebenenfalls entstehende Cyanwasserstoff wird im Dampfraum mit der Benzidinblaureaktion identifiziert. Dann wird im Weiszschen Ringofen das Bromid mit Fluoreszein[6], das Thiocyanat mit Eisen(III)chlorid, das Chlorid als Silberchlorid nachgewiesen.

Reagenzien: Gesättigte Bleinitratlösung, n Salpetersäure, 0,1-m salpetersaure Bleinitratlösung, 0,5%ige Benzidinacetatlösung, 0,3%ige Kupferacetatlösung, 1%ige alkoholische Fluoreszeinlösung, 10%ige Wasserstoffperoxydlösung, 0,1-m Silbernitratlösung, 0,1-m Eisen(III)-chloridlösung, konz. Essigsäure.

Geräte: a) Ringofen nach *Weisz*[5].

b) Kapillarpipette: Eine dünn ausgezogene Kapillare, mit einem kegelförmig geschliffenen Ende.

c) Aufschlußröhrchen: 20 mm lange Kapillarröhrchen von 1 bis 2 mm Durchmesser, an einem Ende zu einer Kugel von 3 bis 5 mm Durchmesser erweitert.

d) Zwei 3 mm dicke Kunststoffscheiben von 70 mm Durchmesser, in der Mitte mit einem Loch von 10 mm Durchmesser (Abb. 1).

Analysengang: 0,5 bis 1 mg Probe werden in das Aufschlußröhrchen eingewogen. Aus üblicherweise gereinigtem metallischem Kalium schneidet man ein 1 mm breites Stück heraus. Mit Hilfe des Kapillarrohres stanzt man zwei Scheiben aus diesem Stück Kalium heraus und bringt sie mittels einer dünnen Glaskapillare in das Aufschlußröhrchen (s. Abb. 1). In der Flamme eines Mikrobrenners verschmelzt man vorsichtig Substanz und Kalium und erhitzt die Schmelze bis zur Rotglut. Der größte Teil der Substanz reagiert mit der ersten Kaliumscheibe, die entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte kommen beim Entweichen noch mit der zweiten Scheibe in Berührung, wodurch die Ausbeute verbessert wird. Unter wenig Wasser zerbricht man nun die Kugel. Falls sich auch im Rohr Zersetzungsprodukte befinden, ist auch dieses zu zerbrechen. Die Mitte eines Filterpapiers von 7 cm Durchmesser wird nun mit gesättigter Bleinitratlösung befeuchtet und getrocknet. Nun setzt man das Papier zwischen die beiden unter d) beschriebenen Kunststoffscheiben. Unter die eine Scheibe legt man noch ein mit dem 1 : 1-Gemischvon Benzidin und Kupferacetat befeuchtetes Papier. Einen Tropfen der zu prüfenden Lösung trägt man mit der Kapillarpipette auf die Mitte des Bleinitratpapiers. In Gegenwart von Sulfid entsteht ein brauner Fleck. Dann bringt man einen Tropfen n Salpetersäure auf das Bleinitratpapier und bedeckt die Kunststoffscheibe auch von oben mit einem Benzidin-Kupferacetatpapier. Enthielt die Probe Stickstoff, so entsteht darauf ein blauer Fleck. Die Anwesenheit von Jod läßt sich an dem Gelbwerden des Bleinitratpapiers (Bleijodid) nach Auflösen des Bleisulfids durch Salpetersäure erkennen. Nun legt man das Filterpapier auf den Ringofen und wäscht mit 0,1-m Bleinitratlösung, die 0,5-n an

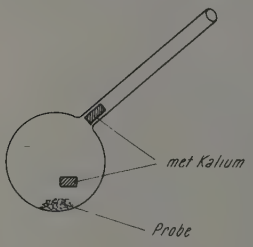


Abb. 1

Salpetersäure ist. 4 bis 5 Tropfen genügen, um Chlorid-, Bromid- und Thiocyanat in den Ring zu waschen. Die Mitte des Papiers stanzt man heraus, den Ring schneidet man in Kreissektoren. Die aus der Mitte herausgestanzte Papierscheibe hält man in Bromdampf und befeuchtet sie mit Stärkelösung. War die Bleijodidreaktion nicht genügend deutlich, so gibt sich nun das Jod am Blauwerden des Papiers zu erkennen. Einen Kreisausschnitt befeuchtet man mit 1 Tropfen Fluoreszein und 1 Tropfen des Gemisches von Wasserstoffperoxyd und Essigsäure. Beim Erwärmen auftretende Rotfärbung zeigt Brom an. Ein anderer Kreisausschnitt wird mit dem 1 : 1-Gemisch von Wasserstoffperoxyd und Essigsäure befeuchtet, dann getrocknet, um das Bromid zu entfernen, wonach das Papier in Silbernitratlösung getaucht wird. War Chlorid zugegen, so scheidet sich Silberchlorid aus. Das überschüssige Silbernitrat wäscht man mit Wasser aus und hält den Kreisausschnitt unter eine UV-Lampe. Silberchlorid läßt sich erkennen, indem es nun infolge der photochemischen Reaktion schwarz wird. Den letzten Kreisausschnitt behandelt man mit Eisen(III)chlorid. Bei Anwesenheit von Thiocyanat färbt sich das Papier rot.

Tabelle 2

Verbindung	Heteroelement	Nachgewiesenes Ion				
		S^{2-}	J^-	Br^-	Cl^-	CN^-
Tribromanilin	(Br, N)	—	—	+	—	+
Thiocarbanilid	(N, S)	+	—	—	—	+
Benzoylbenzoesäure	(—)	—	—	—	—	—
Guajakolsulfosaures Kalium	(S)	+	—	—	—	—
Thiodiphenylamin	(S, N)	+	—	—	—	+
p-Nitrobrombenzol	(N, Br)	—	—	+	—	+
p-Jodanilin	(N, J)	—	+	—	—	+
p-Nitrochlorbenzolsulfosäure	(N, Cl, S)	+	—	—	+	+
Anilin-HCl	(N, Cl)	—	—	—	+	+
p-Brombenzoesäure	Br	—	—	+	—	
Chloralhydrat	Cl	—	—	—	+	—
p-Nitro-o-Chlorbenzoesäure	N, Cl	—	—	—	+	+
B_1-Vitaminphosphat	N, S, Cl, P	+	—	—	—	+
Acetamid	N	—	—	—	—	+
L-Bromisovalerylcarbamid	N, Br	—	—	+	—	+
Benztriazol	N	—	—	—	—	+
4-Aminobenzolsulfothiocarbamid	N, S	+	—	—	—	+
Phenylhydrazin-HCl	N, Cl	—	—	—	+	+
p-Chlorphenol	Cl	—	—	—	+	—
Monochloressigsäure	Cl	—	—	—	+	—
Sulfosalicylsäure	S	+	—	—	—	—
Acetanilid	N	—	—	—	—	+
Sulfanilsäure	S, N	+	—	—	—	+
Pentachlorphenol	Cl	—	—	—	+	—

Auch die Empfindlichkeit der Methode wurde untersucht. Von verschiedenen Stoffen wurden Mengen zwischen 0,5 und 1 mg eingewogen. Nach dem Aufschluß wurde die Kapillare in 0,5 bis 1 ml Wasser zerbrochen und von der Lösung genau 0,005 ml auf das Papier übertragen. Es konnten 0,5 bis 1 μg Stickstoff, 1 bis 2 μg Schwefel, 2 bis 3 μg Jod, 4 bis 5 μg Brom und 5 bis 10 μg Chlor noch verläßlich nachgewiesen werden. Wir untersuchten verschiedene organische Substanzen auf ihre Heteroatome. In den meisten Fällen gab die Untersuchung befriedigende Resultate. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, konnte nur der Chlorgehalt von B_1-Vitaminphosphat nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassung

Ein schnelles und einfaches Mikroverfahren zum Nachweis einiger Heteroatome organischer Verbindungen wurde entwickelt. Nach Aufschluß mit metallischem Kalium werden die entstehenden Ionen mit der Ringofenmethode getrennt und mit empfindlichen Reaktionen nachgewiesen. Nachweisgrenze: 0,5 bis 1 μg Stickstoff, 1 bis 2 μg Schwefel, 2 bis 3 μg Jod, 4 bis 5 μg Brom, 5 bis 10 μg Chlor in 0,5 bis 1 mg Einwaage.

Summary

A rapid and simple micromethod was developed for the detection of several hetero-elements in organic compounds. After breaking down the sample with metallic potassium, the resulting ions are separated by the ring oven method and detected by means of sensitive reagents. Detection limits: 0.5 to 1 μg nitrogen, 1 to 2 μg sulfur, 2 to 3 μg iodine, 4 to 5 μg bromine, 5 to 10 μg chlorine in samples weighing 0.5 to 1 mg.

Résumé

On a découvert un procédé à l'échelle micro, simple et rapide, pour rechercher certains hétéroéléments dans les composés organiques. Après mise en solution par le potassium métallique, on sépare les ions formés suivant la méthode du four annulaire et l'on effectue la recherche au moyen de réactions sensibles. Limite de dilution: 0,5 à 1 μg d'azote, 1 à 2 μg de soufre, 2 à 3 μg d'iode, 5 à 10 μg de chlore sur 0,5 à 1 mg de prise d'essai.

Literatur

[1] *J. L. Lassaigne*, C. r. acad. sci., Paris **16**, 787 (1843); *K. Bürger*, Angew. Chem. **54**, 749 (1941); Die Chemie **55**, 245 (1942); *W. Radmachern* und *P. Mohrhammer*, Z. analyt. Chem. **141**, 419 (1954); *Ch. Barkenbus* und *R. H. Baker*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 135 (1937); *D. G. Fauke* und *F. Schneider*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 104 (1938); *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 74; *A. J. Vogel*, Textbook of Practical Organic Chemistry. London: Longmans, Green a. Co. 1951. S. 907; *L. Gattermann* und *H. Wieland*, Die Praxis des organischen Chemikers, 32. Aufl. Berlin:

Gruyter. 1947. S. 66; *B. Wurzschmitt*, Chem.-Ztg. **74**, 356 (1950); *L. Erdey*, A kémiai analizis sulyszerinti módszerei I. kötet 70. oldal. 1960; *J. Körbl* und *R. Přibil*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **21**, 322 (1956).

[2] *F. Feigl*, Tüpfelanalyse, 2. Bd., 4. Aufl. Frankfurt/Main: Akademische Verlagsges. 1960. S. 95.

[3] *G. Widmark*, Acta Chim. Scand. **7**, 1395 (1935).

[4] *S. Veibel*, Analytik organischer Verbindungen. Berlin: Akademia. 1960. S. 21.

[5] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140, 360, 785.

[6] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1225.

[7] *R. E. Banks*, *F. Cuthbertson* und *W. K. R. Musgrave*, Analyt. Chim. Acta **13**, 442 (1955).

Analytisch-chemisches Institut der Universität Wien, Österreich

The Spectrophotometric Determination of Thorium with Eriochrome Black T

By

J. Korkisch and **G. E. Janauer**

With 1 Figure

(Received March 25, 1961)

The azo dye Eriochrome Black T is used as an indicator for complexometric titration[1,2,6] and for the fluorimetric determination of gallium[3]. It also forms a colored chelate with thorium[4] similar to that of other azo dyes which have been suggested for the spectrophotometric determination of thorium[4,5,7].

In continuation of our research work on the application of azo dyes[8], the reaction of thorium with Eriochrome Black T was used for the quantitative photometric determination of microgram quantities of thorium. This determination may be carried out in hydrochloric acid solution or in solution that is buffered with acetate. A Beckman model B spectrophotometer with 1-cm cells and a blue-sensitive photocell was used in our experiments.

Reagents

Eriochrome Black T (Solochrome Black WDFA of Imperial Chemical Industries Ltd., Hexagon House, Blackley, Manchester, England). A 0.5% solution of the dye in methanol was filtered and then diluted with nine volumes of methanol.

Sodium Acetate: 2.5 *M* solution in water.

Solvents, "chemically pure".

Thorium Test Solutions were prepared from accurately weighed amounts of thorium nitrate. After repeated evaporation with hydrochloric acid for the removal of nitrate, all test solutions were finally made one molar with hydrochloric acid.

Spectrophotometry of Hydrochloric Acid Solutions

Eriochrome Black T gives a red solution in hydrochloric acid containing solvents such as methanol, ethanol, etc. In presence of thorium, the color changes to violet with a maximum of absorbance at 565 nm (mμ). From 4 to 8 ml of 0.01% dye solution may be used for 10 ml final solution without noticeably affecting the absorbance. Only Mg, Al, Fe(3), the lanthanides, V(5), U(6), Mn(2), Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Sn(2), Bi, SO_4^{2-}, ClO_4^-, PO_4^{3-}, and ascorbinate are known to interfere with the determination of thorium. Uranyl ion gives a complex which under the conditions of the determination has an absorbance maximum at 510 nm.

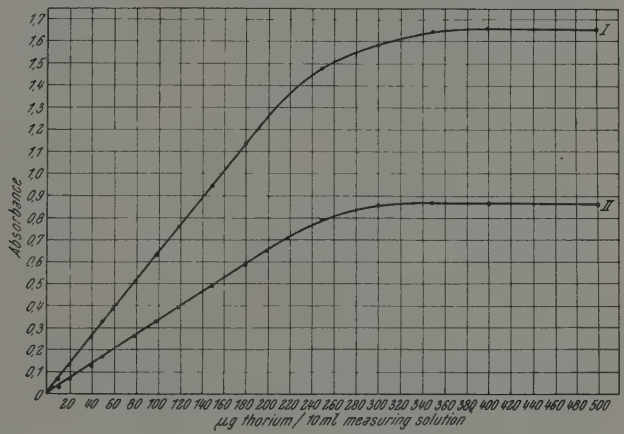


Fig. 1

Procedure. The thorium containing solution, possibly an eluate from a column separation[12], is transferred to a suitable beaker and evaporated to dryness on the steam bath. The residue which contains organic matter is dissolved in a few milliliters of 12 *M* HCl. Some drops of 30% H_2O_2 are added, whereupon the solution is allowed to stand for 4 to 6 hours. The solution is then evaporated to dryness. Treatment with HCl and H_2O_2, standing, and evaporation are repeated twice or three times. The final residue is dissolved in 10 ml 1 *M* HCl which is applied in small portions and used to transfer the thorium to a 10-ml volumetric flask.

A 1.00-ml aliquot of this solution is taken for the determination. It is transferred to a 10-ml volumetric flask and there treated with 2 ml 0.05% dye solution, and about 7 ml methanol needed to bring the meniscus to the mark. The absorbance of the resulting solution is measured against the reagent blank at 565 nm (see calibration curve *II*, Fig. 1).

Spectrophotometry of Acetate Buffered Solutions

Use of an acetate buffer causes a shift of the absorption maximum to 530 nm. The sensitivity is increased as shown by Fig. 1, but many more ions interfere with the thorium determination than have been listed in the preceding section. Consequently preliminary isolation of the thorium, best with ion exchangers[9–11], will be necessary in most practical applications.

The adding of solvent is required to prevent precipitation of the dye in the reagent blank. Methanol, propanol, and ethylene glycol were satisfactory. Ethanol gave a slight shift of the absorption maximum.

The procedure below has been chosen so that small variations in the amounts of dye or acetate will not significantly affect the absorbance. The sequence of reagent addition has no influence. At 25° C, the absorbance remains constant for nearly two hours. Raising the temperature from 15° to 40° C did not change the absorbance.

Procedure. Ten milliliter of thorium solution are prepared as directed for the photometry of hydrochloric acid solutions. Of this solution, a 0.200-ml aliquot is transferred to a 10-ml volumetric flask and treated with 2 ml 0.05% dye solution, 0.8 ml acetate solution, and sufficient methanol to give 10.0 ml. Absorbance is compared with that of the reagent blank at 530 nm (see calibration curve *I*, Fig. 1).

Acknowledgement

The research upon which this report is based was sponsored by the International Atomic Energy Agency and the United States Atomic Energy Commission under the contract number 67/US. The generous support from these agencies is gratefully acknowledged.

Summary

From 0.5 to 20 μg Th/ml may be determined with Eriochrome Black T in acetate buffered solution. Fewer ions interfere if the determination is performed in hydrochloric acid solution, but the lower limit is raised to 1 μg Th/ml.

Zusammenfassung

0,5 bis 20 μg Th/ml können mit Eriochromschwarz T in acetatgepufferter Lösung bestimmt werden. Photometriert man in salzsaurer Lösung, so stört zwar eine geringere Zahl von Fremdionen, aber die untere Konzentrationsgrenze erhöht sich auf 1 μg Th/ml.

Résumé

On peut doser 0,5 à 20 μg Th/ml par le Noir Eriochrome T en solution tamponnée à l'acétate. Peu d'ions interfèrent si l'on réalise le dosage en solution acide chlorhydrique mais la limite inférieure se situe alors à 1 μg Th/ml.

References

[1] *G. Schwarzenbach* and *W. Biedermann*, Chimia **2**, 56 (1948).
[2] *H. Flaschka* and *F. Huditz*, Z. analyt. Chem. **137**, 172 (1952).
[3] *I. M. Ladenbauer, J. Korkisch* and *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 1076.
[4] *J. L. Lambert* and *M. P. Grotheer*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1386 (1955).
[5] *S. K. Datta*, Analyt. Chemistry **30**, 1653 (1958).
[6] *G. Banerjee*, Analyt. Chim. Acta **16**, 56 (1957).
[7] *J. Clinch*, Analyt. Chim. Acta **14**, 162 (1956).
[8] *J. Korkisch* and *G. E. Janauer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 537.
[9] *J. Korkisch* and *P. Antal*, Z. analyt. Chem. **171**, 22 (1959); **173**, 126 (1960).
[10] *F. Tera, J. Korkisch* and *F. Hecht*, J. Inorg. Nucl. Chem., in press.
[11] *J. Korkisch* and *F. Tera*, Analyt. Chemistry, **33**, 1265 (1961).

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Gammaspektrometrische Untersuchungen atmosphärischer Niederschläge auf ihren Gehalt an Radionukliden

Von

E. Schmid, F. Grass und F. Hecht

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1961)

Im Zusammenhang mit dem französischen Kernwaffenversuch am 27. Dezember 1960 in der Sahara wurden Eindampfrückstände von am 1. Januar 1961 und später gefallenen atmosphärischen Niederschlägen gammaspektrometrisch untersucht, um einen etwaigen Gehalt an Spaltprodukten darin festzustellen.

Da in unserem und benachbarten Instituten mit radioaktiven Isotopen gearbeitet wird, wurden die Regenmengen nicht in Institutsnähe, sondern in einem Garten am südwestlichen Stadtrand von Wien aufgefangen. Zu diesem Zweck wurde eine Fläche von ungefähr 6 m^2 mit einer Polyäthylenfolie überzogen und das Wasser von dort unmittelbar in einen Polyäthylenbehälter geleitet. Eingedampft wurde über einem Wasserbad, dessen Öffnungen mit einer wasserdichten Polyäthylenfolie überdeckt waren, unmittelbar auf dieser Folie. Chemische Zusätze wurden beim Eindampfen nicht vorgenommen. Es ist daher möglich, daß vorhandenes Jod teilweise verlorenging. Die eingedampften Wassermengen betrugen je nach Niederschlagsmenge 5 oder 10 l. Die Folie mit dem Rückstand wurde gefaltet, in ein Kunststoffsäckchen gesteckt und verschweißt. In diesem Zustand wurden die Eindampfrückstände direkt der Messung zugeführt.

Daß darauf geachtet wurde, das Regenwasser vom Erreichen des Erdbodens an bis zur Beendigung der Herstellung der meßfertigen Probe mit nichts anderem als Polyäthylen in Berührung zu bringen, hatte folgenden Grund: Uns war aus der Literatur bekannt — und wir hatten es auch in unserem Laboratorium teilweise überprüft —, daß es kaum

je möglich war, trägerfreie, radioaktive Isotope verlustlos in andere Behälter überzuführen. Es werden die einzelnen Elemente an den verschiedenen Materialien ungleich stark zurückgehalten. Zum Beispiel werden Alkaliionen und Erdalkaliionen besonders an Gläsern, Edelmetalle (Ruthenium) durch unedlere Metalle und organische Substanzen festgehalten. Sogar an Polyvinylchlorid stellten wir einen wenn auch geringen Austausch des Chlors und ein Haftenbleiben von Aktivität fest. Relativ am größten war der Verlust bei sehr geringen Aktivitätsmengen. Von allen geprüften Materialien ergab sich bei Polyäthylen der weitaus geringste Verlust, was seine Verwendung nahelegte.

Durch die Messung der Gesamtaktivität kann man derzeit keine Rückschlüsse auf etwa vorhandene frische Spaltprodukte ziehen, da diese neben der natürlichen Radioaktivität und vor allem neben der weltweiten Verseuchung — bedingt durch die Kernwaffenversuche bis November 1958 — nicht zur Geltung kämen[1]. Zur Feststellung neuer Verseuchungen, sei es durch Bomben oder Unfälle bei Reaktoren, muß man sich daher auf die Auffindung von speziellen Elementen mit kürzerer Halbwertszeit konzentrieren. Als solche kommen folgende in Frage (Tabelle 1):

Tabelle 1*

Elemente	Halbwertszeit	Prozentanteil der Gesamtaktivität, der 20 bzw. 90 Tage nach der Spaltung von den einzelnen Ionen geliefert wird	
		20 d	90 d
^{95}Zr	65 d	5,9	14,7
^{95}Nb	35 d	2,3	18,0
^{99}Mo	66 h	1,3	—
^{103m}Ru	40 d	4,4	7,2
^{106}Ru—^{106}Rh	1,0 a	—	—
^{131}J	8 d	5,6	—
^{137}Cs	27 a	—	—
^{140}Ba	13 d	12,0	1,6
^{140}La	40 h	13,9	1,8
^{141}Ce	33 d	9,7	8,5
^{143}Ce	33 h	—	—
^{144}Ce—^{144}Pr	285 d	2,6	12,0

* In gekürzter Form nach *W. A. Chipman*, in: Disposal of Radioactive Wastes, Vol. 2 (Conference Proceedings, Monaco, 16—21 November 1959), S. 6. Vienna: IAEA. 1960.

Um diese Nuklide festzustellen, wurden die Eindampfrückstände gammaspektrometrisch untersucht. Gemessen wurde auf einem 100-Kanal-Gammaspektrometer*.

* Dem Institut für Radiumforschung und Kernphysik, Wien, danken wir für die Beihilfe mit und an diesem Instrument.

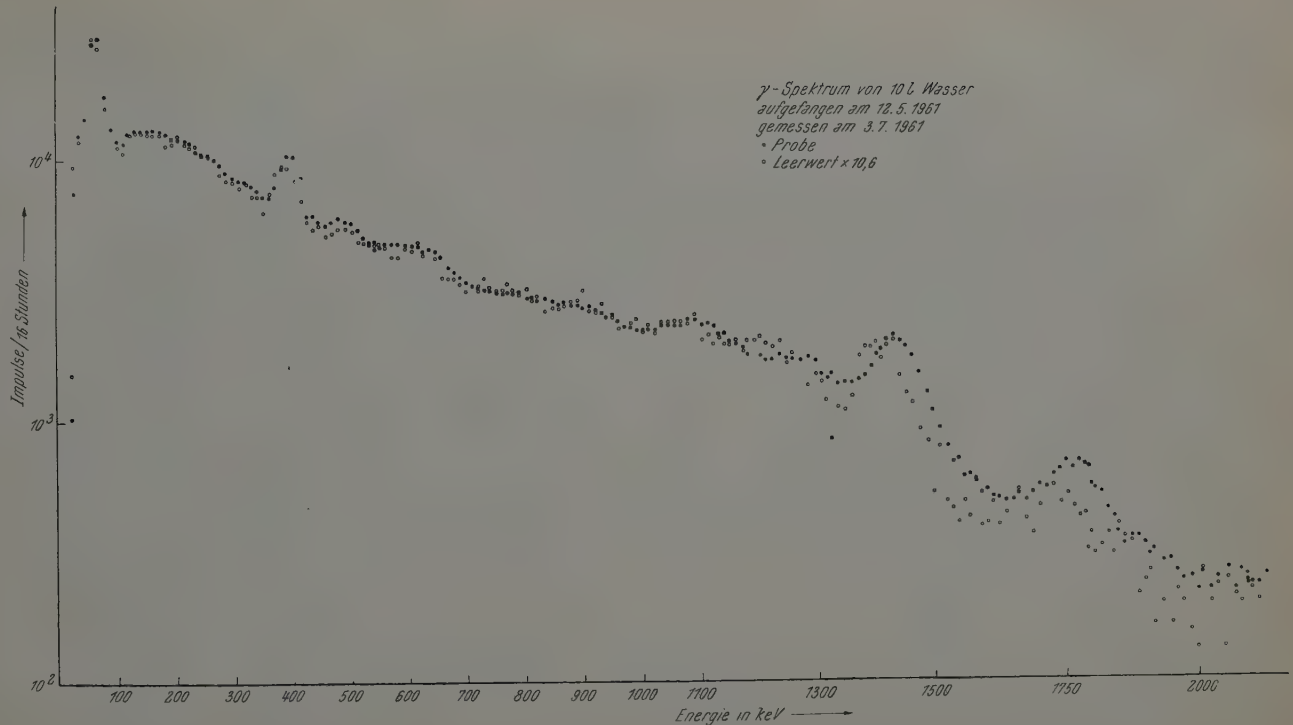

γ-Spektrum von 10 l Wasser
aufgefangen am 12.5.1961
gemessen am 3.7.1961
• Probe
◦ Leerwert × 10,6
Impulse / 16 Stunden
10^4
10^3
10^2
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1300
1500
1750
2000
Energie in keV

Abb. 1

Type: Marshall (Oxford).
Vorverstärker: RRA-6.
Kristall: 1,75 inch NaJ, Tl-aktiviert.
Hochspannung: 650 V.
Verstärker: $500 \times 0{,}7$.
Impulslänge: 4 μsek.
Energiebereich: 0 bis 2 MeV.

Die Messungen spielten sich folgendermaßen ab: Zunächst wurde eine Energieeichung des Gammaspektrometers vorgenommen. Verwendet wurden dazu ^{203}Hg (0,28 MeV), ^{22}Na (0,511 und 1,28 MeV) und ^{137}Cs (0,66 MeV). Dann wurde 1 Stunde lang der Leerwert gemessen, die Energieeichung wiederholt, 3 Stunden die Probe gemessen und schließlich nochmals 1 Stunde der Leerwert gemessen.

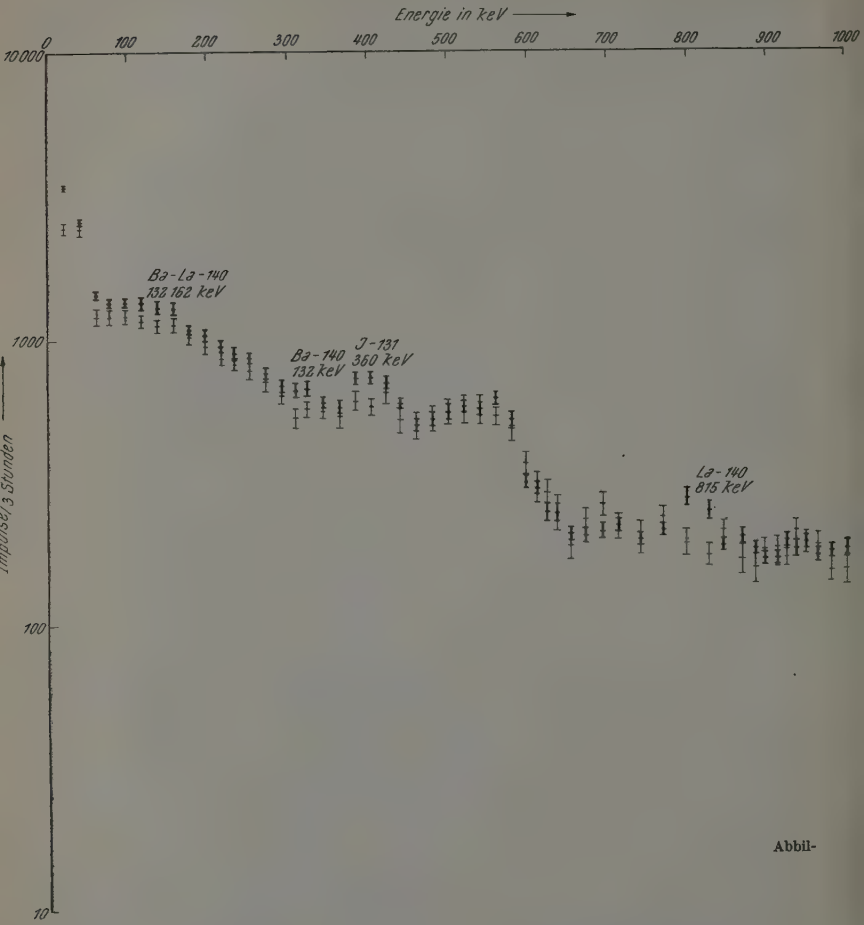
Aus dem Gammaspektrum laut Abb. 1 sind die wesentlichen Merkmale zu ersehen. Es handelt sich dabei um eine Probe, die am 25./26. Januar 1961 aufgefangen wurde. 10 l wurden eingedampft und am 2. Februar 1961 gemessen.

Gegenüber Proben, die vor dem 1. Januar 1961 gemessen wurden, zeigt sich ein Anstieg bei 360 keV, der ^{131}J entspricht. Maxima bei 132, 162, 320, 815 und 1600 keV zeigen die Anwesenheit von ^{140}Ba und ^{140}La an. Das Maximum bei 1600 keV ist allerdings nicht allzu deutlich ausgebildet. Deshalb wurde um die Meßpunkte noch der mittlere statistische Fehler ($\pm$ Quadratwurzel aus der Impulsrate) eingetragen. Es zeigt sich, daß die Meßkurve bei 1600 keV oberhalb des Leerwertes liegt. Möglicherweise ist das geringe Maximum auch darauf zurückzuführen, daß die Zählausbeute für Gammastrahlen hoher Energien geringer ist als für niederenergetische. Dieser Effekt tritt bei kleinen Kristallen noch verstärkt auf[2]. Hier wurde ein 1,75-inch-Kristall verwendet.

Der Befund von ^{140}Ba, ^{140}La und ^{131}Jod entspräche auch der Verteilung der Aktivität nach einer Explosion. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, werden durch das Jod nach 20 Tagen 5,6%, durch das Barium 12% und durch das Lanthan 13,9% der Gesamtaktivität beigesteuert. Das Zeitintervall zwischen Explosion und Messung betrug 37 Tage.

Da es sich bei den Elementen Jod und Barium um solche mit Halbwertszeiten von 8 und 13 Tagen handelt, müssen sie bei einer Explosion in letzter Zeit entstanden sein.

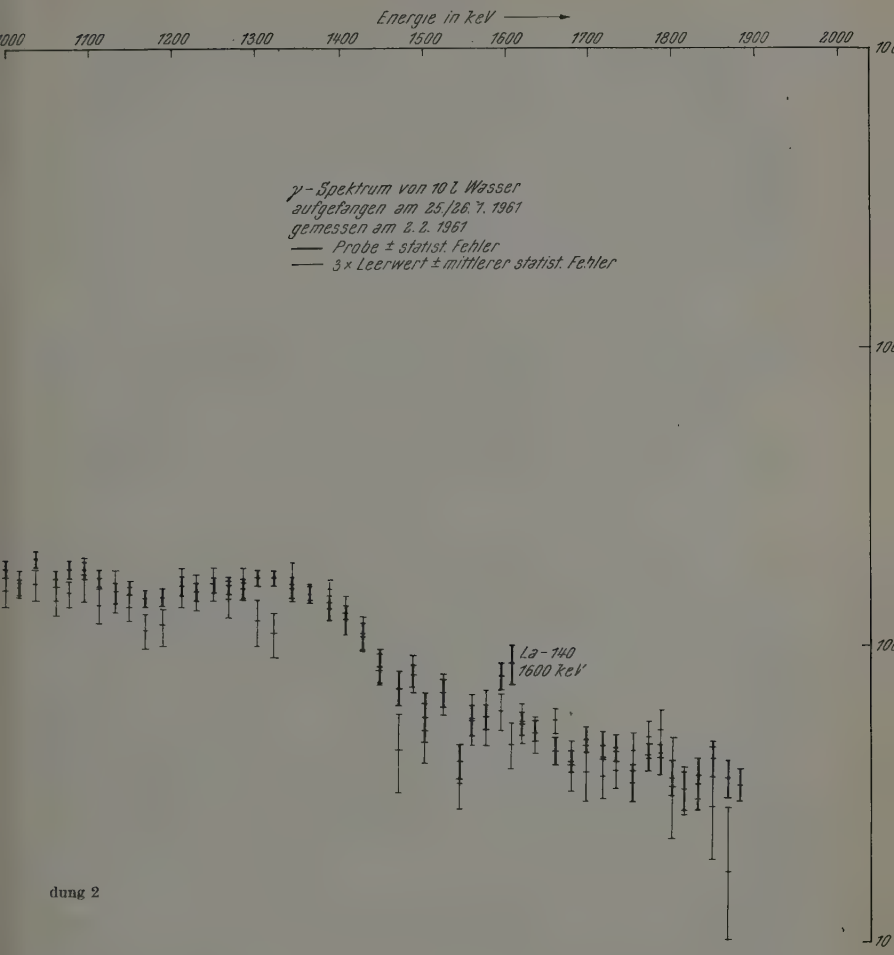
Nach dem letzten französischen Kernwaffenversuch Ende April 1961 wurden Niederschläge und deren Eindampfrückstände auf gleiche Art gammaspektrometrisch untersucht. Da bei den zweistündigen Messungen keine deutlichen Maxima und damit keine aktiven Isotope festgestellt werden konnten, wurde eine Niederschlagsprobe vom 12. Mai 1961 besonders lang gemessen. Zu diesem Zweck wurden die Eindampfrückstände von 10 l Regenwasser am 3. Juli 1961 auf einem 200-Kanal-Gammaspektrometer,



Abbil-

Typ RIDL, 16 Stunden und der Leerwert 90 Minuten lang gemessen*. Außerdem wurden sowohl die Probe wie auch der Photomultiplier mit 5 cm dicken Bleiziegeln abgeschirmt. Um eine bessere Zählausbeute an

* Bedauerlicherweise war keine Messung zu einem früheren Datum möglich, da kein geeignetes Gerät verfügbar war. Dem Reaktorzentrum Seibersdorf der SGAE danken wir für die in diesem Fall gewährte Möglichkeit.



dung 2

den hochenergetischen Gammastrahlen zu erhalten, wurde bei dieser Messung ein 3×3 inch NaJ/thalliumaktivierter Kristall verwendet und die Probe auf eine mittlere Entfernung von 9,5 mm an die Kristalloberfläche herangebracht. Leider zeigte sich trotz all dieser Verbesserungen kein über die Statistik hinausgehendes Maximum (Abb. 2) mehr. Möglicherweise handelte es sich bei dieser Atombombenexplosion im April um einen Sprengkörper geringerer Spaltausbeute.

Zusammenfassung

Durch Gammaspektrometrie war es möglich, in Regenproben vom 1. Januar 1961 und später die drei kurzlebigen Elemente Barium-140, Lanthan-140 und Jod-131 nachzuweisen. Da in diesem Zeitraum nur die Explosion der französischen Atombombe (27. Dezember 1960) stattfand, wird angenommen, daß es sich dabei um Spaltprodukte aus diesem nuklearen Prozeß handelt. Hingegen zeigten am 12. Mai 1961 gefallene Niederschläge keine eindeutigen Ergebnisse, die auf Spaltprodukte des französischen Kernwaffenversuches von Ende April 1961 zurückführbar wären.

Summary

It was possible to detect through gamma spectrometry the three short-lived elements barium-140, lanthanum-140, and iodine-131 in samples of rain water collected on January 1, 1961. Since only the French atom bomb was exploded during this time period (December 27, 1960), it is assumed that the present experiment involves the fission products of this nuclear process. In contrast, samples collected on May 12, 1961 showed no definite results which could be attributed to the French nuclear weapon trial at the end of April 1961.

Résumé

Il a été possible de rechercher par spectroscopie gamma les trois éléments à courte période: baryum-140, lanthane-140 et iode-131 sur des échantillons de pluie. Puisqu'à ce moment seule l'explosion de la bombe atomique française (27 décembre 1960) s'est produite, on a supposé qu'il s'agissait de produits de fission de cette expérience nucléaire. Au contraire, les retombées du 12 mai 1961 ont montré sans équivoque qu'on pouvait les rattacher aux produits de fission de l'expérience militaire nucléaire française de fin avril 1961.

Literatur

[1] *F. Habashi* und *T. Schönfeld*, Atompraxis **6**, 414 (1960).

[2] *D. Maeder* et al., Helv. Physic. Acta **27**, 3 (1954); *N. H. Lazar, R. C. Davis* und *P. R. Bell*, Nucleonics **14** (4), 52 (1956).

Laboratory of Engineering and Physical Sciences, Division of Air Pollution, Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, Public Health Service, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Cincinnati 26, Ohio

Spot Test and Spectrophotometric Determination of Nitrites and Aromatic Nitrosamines with Benzaldehyde 2-Benzothiazolylhydrazone and p-Phenylazoaniline

By

E. Sawicki, T. W. Stanley, and **W. C. Elbert**

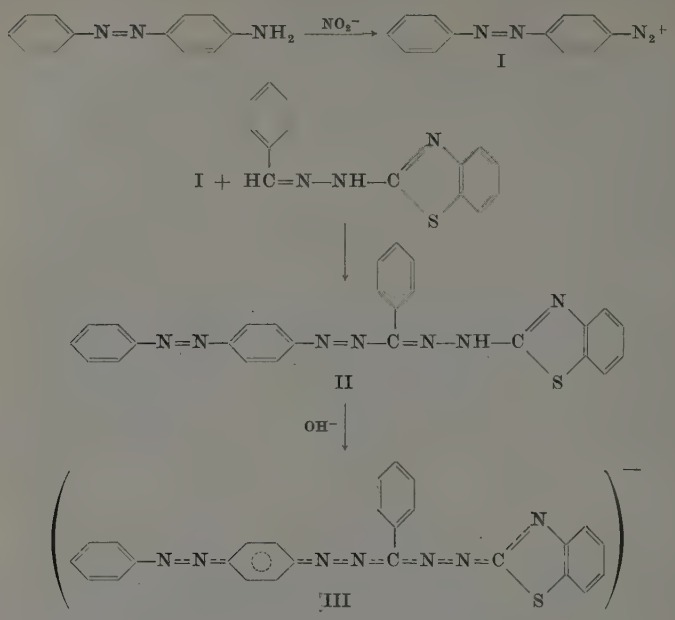
With 2 Figures

(Received June 7, 1961)

Many methods for the colorimetric determination of microgram quantities of nitrite are given in the literature[1]. Some of these have been applied to the determination of nitrites in water and of nitrogen dioxide in the air. The most widely used method is the one originally devised by *Griess*[2] who treats nitrite ion with sulfanilic acid and α-naphthylamine to give a violet monocationic azo dye. Innumerable modifications of this method have been described. The most frequently used and most satisfactory procedures are those of *Saltzman*[3], and *Jacobs* and *Hochheiser*[4,5] in which the reagents are sulfanilic acid or sulfanilamide and N-(1-naphthyl)-ethylenediamine. The dye from diazotized sulfanilamide and N-(1-naphthyl)-ethylenediamine has λ_{max} 545 nm (mμ) and a 51 500[7].

Recently a potentially more sensitive method has been developed in which the reagents are *p*-phenylazoaniline and 1-naphthylamine[6]. An intensely blue, dicationic bisazo chromogen, λ_{max} 643 nm and a 95000, is produced. The main disadvantage of the procedure is the use of hydrogen chloride gas; since the method has only recently been introduced, however, its full potentiality has not been thoroughly explored.

Essentially an aromatic amine is diazotized and then combined with the arylhydrazone derivative of an aldehyde to form a highly colored formazan anion, e. g., with *p*-phenylazoaniline and benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone the blue formazan anion, III, is formed.



To confirm the structure of the chromogen, II, the compound was synthesized by the spectrophotometric procedure performed on a large scale. Recrystallization from ethylcyclohexane gave black crystals with a melting point of 241 to 243° C. Calculated for $C_{27}H_{21}N_7S$: C, 68.2; H, 4.4; N, 20.6. Found: C, 67.8; H, 4.2; N, 21.1. In 50% aqueous 2-methoxyethanol containing 2% of a 25% aqueous tetraethylammonium hydroxide solution, the compound gave a blue color, λ_{max} 590 nm and a 58000 (Fig. 1). In the spectrophotometric procedure λ_{max} 590 nm and a 58000 were obtained.

The final chromogen, II, was further characterized by determination of its absorption spectra in dimethylformamide, 2-methoxyethanol, and alkaline dimethylformamide (Fig. 1). In 2-methoxyethanol or in dimethylformamide the dye gave absorption maxima at 352 and 505 nm with molar absorptivities of about 29000 and 23000, respectively.

The predicted solvent effects for a compound which can form a resonating anionic structure in alkaline solution[8] are definitely present for II, e. g., the conjugated anion absorbs at longer wave length and with greater intensity than the neutral compound and it also absorbs at longer wave length and with greater intensity in the more basic solvent.

For example, the absorption maxima and the molar absorptivities (in parentheses) in alkaline solutions of 50% aqueous 2-methoxyethanol and dimethylformamide are 590 nm (58000) and 635 nm (69000), respectively. This solvent effect should prove of value in future attempts to modify and improve the present procedure.

The chromogen II is soluble in concentrated sulfuric acid with a blue color, λ_{max} 512 and 607 nm, with the latter band approximately 12 times as intense as the 512 nm band.

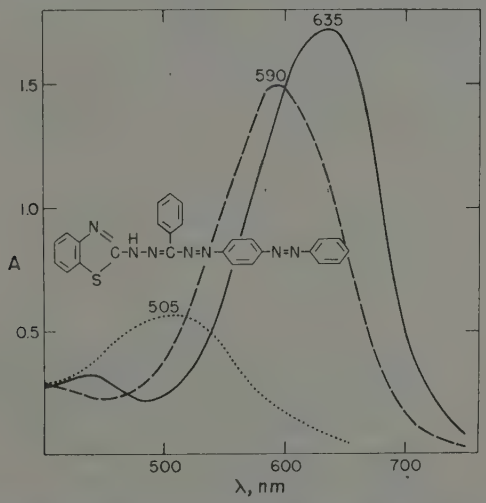


Fig. 1. Visible absorption spectra of 1-(4-phenylazo)phenyl-3-phenyl-5-1′-benzothiazolyl formazan (2.5×10^{-5} *M*) in dimethylformamide, containing 2% by volume of 25% aqueous tetraethylammonium hydroxide (——); in 50% aqueous 2-methoxyethanol, containing 2% by volume of 25% aqueous tetraethylammonium hydroxide (— — — —); and in neutral 2-methoxyethanol (·····)

Reagents

Synthesis of Benzaldehyde 2-Benzothiazolylhydrazone. Ten grams of 2-hydrazinobenzothiazole were dissolved in a hot mixture of 100 ml of methanol and 10 ml of acetic acid. Seven milliliters of benzaldehyde were added to the stirred hot solution. Stirring was continued for five minutes. The mixture was allowed to cool for 1 hour and filtered. The solid was washed with cold methanol and dried. A yield of 92% was thus obtained. Crystallization from xylene gave an 80 to 85% yield of colorless crystals with a melting point of 223 to 224° C.

Calcd. for $C_{14}H_{11}N_3S$: C, 66.4; H, 4.35; N, 16.6. Found: C, 66.5; H, 4.29; N, 16.7.

p-Phenylazoaniline and p-Nitroaniline were obtained from Distillation Products, Rochester 3, N. Y. The former compound was crystallized from ethylcyclohexane to a constant melting point of 124 to 125° C; the latter compound was crystallized from xylene to a constant melting point of 147 to 148° C.

Benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone, 0.5% solution in 2-methoxyethanol. Stable for at least 2 days.

p-Phenylazoaniline, 0.1% solution in 2-methoxyethanol containing 5% of concentrated hydrochloric acid. Stable for at least 2 days.

p-Phenylazoaniline, 0.4%, *and Benzaldehyde 2-Benzothiazolehydrazone*, 0.5%, both in 2-methoxyethanol. Stable for at least 1 week.

p-Nitroaniline, 0.1% solution, in 2-methoxyethanol containing 5% concentrated hydrochloric acid is stable for at least two weeks. Also other aromatic amine solutions were made in this manner.

Apparatus

Used were: a Cary recording spectrophotometer, model 11, with 1-cm cells and a Fisher-Jones melting point apparatus.

Spot Test for Nitrite Ion

On the White Spot Plate: one drop (0.02 ml) of the aqueous test solution is treated by one drop each of the following, *p*-phenylazoaniline reagent, benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone reagent, and 20% aqueous NaOH solution. A blue coloration indicates 0.2 μg nitrite or more; smaller amounts give a green coloration; L. I., 0.02 μg NO_2. The reagent blank is yellow. The blue color persists for at least one hour and the blank remains yellow even on drying.

On Paper: one drop of the *p*-phenylazoaniline reagent solution is placed into the center of a 5/8-inch paraffin-ring confined area. Then are added drops of the aqueous test solution, of the hydrazone reagent, and of 20% NaOH. The spot turns blue with 0.3 μg nitrite and more; L. I., 0.03 μg NO_2. The reagent blank is greenish yellow. The paper may be exposed to ammonia fumes instead of adding NaOH but the colors obtained with the latter are more stable.

Spectrophotometric Determination of Nitrite

The test solution may be prepared with water or with 0.1 *M* NaOH. To 5.00 ml of it are added 2 ml *p*-phenylazoaniline reagent, 2 ml benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone reagent, and 1 ml aqueous 20% NaOH. Nitrite gives a green coloration with an absorption maximum at 590 nm and *a* 58000. The absorbance is measured at 590 nm against the yellow reagent blank.

The effect of variables on the standard procedure was investigated. The aqueous test solution can contain approximately 0 to 1% sodium hydroxide without adversely influencing the results. A solution containing 17 μg of nitrite ion in 0.1 N sodium hydroxide gradually decomposed—approximately 5% in 2 days.

A mixture of the reagents in acid solution is stable for only 4 hours. This is because the hydrazone hydrolyses to 2-hydrazinobenzothiazole and benzaldehyde. Without the acid the mixture remains stable indefinitely. Variation of *p*-phenylazoaniline in the reagent from 0.025 to 0.4% had no effect on the intensity. The amount of concentrated hydrochloric acid in the reagent was varied from 1 to 15% with no effect on the intensity. Higher amounts of hydrochloric acid in the reagent gave a precipitate in the final solution. *p*-Nitroaniline could be substituted for the azo dye in the standard procedure. Other aromatic amines were also tried in the standard procedure, Table I.

Table I. Use of Various Aromatic Amines

$Ar \cdot NH_2$	Abs. max. nm	$10^{-3}\,a$
p-Phenylazoaniline	590	58
p-Nitroaniline	595	49
2-Aminofluorenone	560	21
2-Naphthylamine	535	46
1-Naphthylamine	535	34
9-Ethyl-3-aminocarbazole	535	26

The percentage of benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone was varied from 0.2 to 1.0% with no effect on the intensity; lower concentrations gave lower intensities. Use of 1-naphthaldehyde or the 9-anthraldehyde 2-benzothiazolylhydrazones gave lowered intensities.

A waiting period of 0 to 20 minutes after the addition of either reagent had no effect on the color intensity. Similarly the addition of 1 ml of 10 to 50% aqueous sodium hydroxide solution was not critical.

The color intensity did not change in 20 hours. Beer's law was obeyed from 0.1 to 2.5 μg/ml of final solution. The lower value was for a solution giving an absorbance of 0.1. The absorptivity obtained for nitrite ion was 1.26 μg^{-1} ml cm^{-1}; the concentration limit in the final solution was 0.08 ppm.

Alkyl nitrites and N-nitroso aromatic amines can also react in the procedure for the determination of the nitrite ion; however, these compounds are only slightly soluble in water.

At a concentration of 300 μg of ion to 3.33 μg of nitrite ion, the following ions do not interfere: calcium, potassium, sodium, lithium, ferric, bromide,

iodide, and nitrate. Oxidizing agents such as cupric, permanganate, and ferricyanide do interfere. Magnesium ion causes a slight precipitation.

Up to 15 times the quantity of sulfur dioxide (as sodium sulfite) did not interfere in the spectrophotometric procedure for the nitrite ion. With larger amounts there was a decrease in absorbance (Fig. 2). The addition of hydrogen peroxide to the alkaline test solution helped, but the results were not readily reproducible.

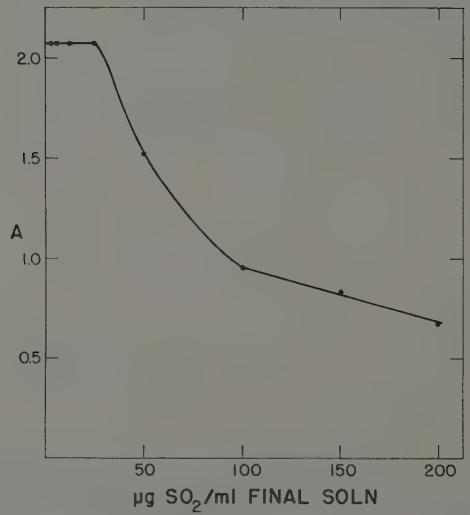


Fig. 2. Interference of sulfur dioxide in determination of nitrite ion: always 1.67 μg NO_2^-/ml final solution

Spot Test for N-Nitroso Aromatic Amines and Alkyl Nitrites

One drop of the test substance dissolved in 2-methoxyethanol is placed upon a white spot plate and treated with one drop of the azo dye hydrazone mixed reagent and one drop of 3% concentrated hydrochloric acid in 2-methoxyethanol. After five minutes, one drop of 20% aqueous NaOH is added. A positive test is indicated by a green or yellowish green coloration. The blank is yellow. The L. I. for N-nitrosocarbazole, N-nitrosodiphenylamine, or N-nitroso-N-ethylaniline is 0.2 μg.

Spectrophotometric Determination of N-Nitroso Aromatic Amines and Alkyl Nitrites

The test substance is dissolved in 2-methoxyethanol and 5.00 ml of this solution is treated with 5 ml of 2-methoxyethanol containing 0.4%

p-phenylazoaniline and 0.5% benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone and 5 ml of a 3% by volume solution of concentrated hydrochloric acid in 2-methoxyethanol. After standing for 20 minutes, 5 ml 20% aqueous NaOH is added and the mixture is diluted to 50.0 ml with 2-methoxyethanol. The absorbance is measured at 605 nm; it remains constant for at least 24 hours. Aliphatic nitrosamines such as N-nitrosodimethylamine and N-nitroso-N,3-dimethyl-4-amino-2-butanone gave negative results.

The concentrations of *p*-phenylazoaniline and benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone were not critical. Optimum results were obtained with 0.05 to 1.0% of the azo dye and 0.25 to 1.5% of the hydrazone. For the optimum formation of the final dye, at least 15 minutes were required for the reaction. Use of heat (100° C) to speed up the reaction decomposed the dye. The percentage of concentrated hydrochloric acid in the reagent could be varied from 2 to 20% with no adverse effect on the color intensity. For the optimum formation of the anion the concentration of sodium hydroxide in the alkaline reagent was not critical; it could be varied from 5 to 50%. Beer's law was not obeyed. A concentration-absorbance curve must be obtained before any determination can be undertaken. Spectrophotometric data are reported in Table II.

Table II. Spectrophotometric Determination of N-Nitroso Aromatic Amines and Alkyl Nitrites

Compounds*	Abs. max. nm	$10^{-3}\,a$
N-Nitrosocarbazole	605	42
N-Nitrosodiphenylamine	605	46
N-Nitroso-N-ethylaniline	605	51
n-Butyl nitrite	605	36
t-Butyl nitrite	605	44

* All concentrations $5 \cdot 10^{-5}\,M$.

Summary

Nitrous acid is reacted with *p*-phenylazoaniline to give the diazonium salt which then combines with benzaldehyde 2-benzothiazolylhydrazone to give a formazan. Addition of alkali gives an intensely blue anion.

Zusammenfassung

Die salpetrige Säure diazotiert p-Phenylazoanilin. Das Diazoniumsalz gibt dann mit Benzaldehyd-2-Benzothiazolylhydrazon ein Formazan, das in alkalischer Lösung ein intensiv blau gefärbtes Anion liefert.

Résumé

On fait réagir l'acide nitreux avec la *p*-phénylazo-aniline pour donner le sel de diazonium qui se combine alors à la benzaldéhyde benzo-2 thiazolyl-hydrazone pour donner un formazanne. L'addition d'alcali donne un anion fortement coloré en bleu.

Literature

[1] *L. S. Bark* and *R. Catterall*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 553.
[2] *P. Griess*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 427 (1879).
[3] *B. E. Saltzman*, Analyt. Chemistry **26**, 1949 (1954).
[4] *M. B. Jacobs*, The Chemical Analysis of Air Pollutants. New York: Interscience. 1960. p. 209.
[5] *M. B. Jacobs* and *S. Hochheiser*, Analyt. Chemistry **30**, 426 (1958).
[6] *E. Sawicki* and *J. L. Noe*, Analyt. Chim. Acta, in press (1961).
[7] *J. P. Dux* and *C. Rosenblum*, Analyt. Chemistry **21**, 1524 (1949).
[8] *E. Sawicki*, *T. R. Hauser*, and *T. W. Stanley*, Analyt. Chemistry **31**, 2063 (1959).

Chemistry Department, Brooklyn College, University of New York

Technique for the Performance of Preliminary Tests on a Small Particle

By

Gerald Prazak*

With 1 Figure

(Received June 10, 1961)

The technique described permits the performance of a series of orientation tests with the use of a very small particle. If the investigation has to be interrupted, both ends of the apparatus may be sealed so that the material may be safely stored for any length of time.

The apparatus, Fig. 1, consists of a short length of glass tubing, about 6 mm in bore, which is drawn out so that a bulb is left between two short pieces of capillary. If ignition test are contemplated, it may be made of combustion tubing or of vitreous silica. Capillary *a* may be 0.5 mm in bore or less; capillary *c* should have about 1-mm inner diameter or more.

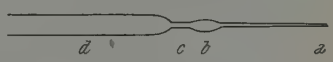


Fig. 1. Tube for Performance of Tests, approx. nat. size

The particle to be investigated may be 0.1 mm in diameter or less. It is introduced into bulb *b* through the wide tube *d* by means of a glass thread or a fine capillary.

For a simple ignition test, the tube is tilted so that capillary *a* points up and a microflame is applied to the bulb. If water or another volatile substance is liberated, it will condense near the outlet *a* of the bulb and, by cautious application of heat, it may be driven into capillary *a* for collection and (or) testing. Any desired gas may be supplied through *d* and gaseous products of the reaction may be collected by inserting capillary *a* into a droplet of absorbent.

* 600 West 218th Street, New York 34, N. Y.

For solubility tests, a small amount of solvent is allowed to enter capillary *a*, whereafter it is sucked into the bulb and brought into contact with the particle to be tested. The action may be observed under the microscope. If the particle dissolves, the solution may be blown out through capillary *a* and analyzed. If dissolution does not seem to occur, the solvent is evaporated by heating the bulb which should be inclined so that *d* points up. A suitable gas may be supplied through *a* by connecting *d* to a suction line. Thus it is possible to try a series of solvents: water, dilute and concentrated hydrochloric acid, dilute and concentrated nitric acid, aqua regia, etc. Agitation may be obtained by tapping the bulb.

An insoluble residue may finally be heated in a current of oxygen (formation of CO_2 indicating carbon, organic substance, or carbide) or in a current of hydrogen (reduction of insoluble sulfates and of insoluble compounds of heavy metals: AgCl, SnO_2, etc.). Formation of water may be simply demonstrated by directing the gas escaping from *a* onto a small crystal of copper sulfate which has been heated until it turned white (anhydrous salt).

Summary

Simple apparatus is described for the efficient performance of heating and solubility tests with a small particle.

Zusammenfassung

Ein einfaches Röhrchen eignet sich für die Ausführung von Erhitzungs- und Löslichkeitsproben mit einem sehr kleinen Körnchen des Untersuchungsmaterials.

Résumé

On décrit un appareil simple pour la réalisation effective des essais de chauffage et de solubilité sur de petits échantillons.

Chemisches Institut der Technischen Universität für Schwerindustrie, Miskolc (Ungarn)

Die katalytischen Reaktionen bei der Spurenanalyse und die Untersuchung ihrer Mechanismen. I

Von

János Bognár

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 1. August 1961)

Im Jahre 1941 berichtete ich zum ersten Male über die Entwicklung von Reaktionen, die sich für den Nachweis und die Bestimmung von Kobalt in Submikromengen eignen[1]. Diese Reaktionen beruhen auf der katalytischen Wirkung des Kobaltions bei der Oxydation des Alizarins und seiner Derivate durch Perborat bzw. Wasserstoffperoxyd und zeichnen sich durch ihre außerordentliche Empfindlichkeit aus[1]. Mit Hilfe umfassender Untersuchungen gelang es, diese katalytische Wirkung des Kobalts auch bei Oxydationsprozessen gewisser aromatischer Phenol- und Aminderivate analytisch zu verwerten[2].

Mit einigen Mitarbeitern untersuchten wir diese Reaktionen, um ihren Mechanismus klarzustellen. Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf die Faktoren, die auf die katalytische Wirkung einen Einfluß ausüben, auf die p_H-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, auf die Wirkung der organischen Stoffe, der Konzentration des Oxydationsmittels, der Temperatur, der Fremdionen usw.

Die katalytische Wirkung von Kobalt auf die Oxydation der o-Diphenole durch H_2O_2

Durch die Untersuchung von mehr als 500 Redoxsystemen konnte festgestellt werden, daß Kobalt bei den peroxydischen bzw. perboratischen Oxydationsprozessen gewisser o-Diphenole in alkalischem Medium eine ungemein starke katalytische Wirkung ausübt. Dieser Effekt ist besonders stark bei kondensierten aromatischen o-Dihydroxyderivaten, in erster Linie bei Alizarin und seinen Derivaten. Mit Hilfe von Systemen, die

Alizarin oder eines seiner Derivate und Peroxyd enthalten, können selbst 10^{-5} bis 10^{-6} μg Kobalt in 5 ml nachgewiesen werden.

Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß o-Diphenol—H_2O_2-Systeme, die eine deutliche Farbänderung zeigen, nicht nur zum Nachweis von Kobalt dienen, sondern daß einzelne o-Diphenole auf die sonst schwache katalytische Wirkung des Kobalts bei den Oxydationsprozessen anderer aromatischer Phenol- und Aminderivate durch H_2O_2 bzw. $NaBO_3$ eine aktivierende Wirkung ausüben.

In diesen Systemen steht die starke katalytische Wirkung in engem Zusammenhang mit den orthoständigen Hydroxylgruppen des aromatischen Ringes. Die Untersuchung einer großen Anzahl organischer Verbindungen beweist, daß die Wirkung der o-Diphenole in Hinblick auf die katalytische Funktion des Kobalts in gewissem Maße spezifischen Charakter besitzt. Aus der Tabelle 1, die nur einen kleinen Teil der untersuchten Systeme zeigt, kann festgestellt werden, daß Kobalt bei der Oxydation der o-Diphenole die größte katalytische Wirkung ausübt. Bei Alizarin und seinen Derivaten ist der katalytische Effekt besonders auffallend. Substituiert man jedoch stabil eines der orthoständigen Hydroxyle der Anthrachinonderivate (z. B. im Falle des Alizarin-2-Methyläthers) oder steht das zweite Hydroxyl in Meta- oder Parastellung (z. B. im Falle des 1-3-, 1-4-, 2-6- bzw. 2-7-Dihydroxyanthrachinons), so setzt die katalytische Wirkung des Kobalts vollkommen aus oder wird so stark abgeschwächt, daß die Reaktion vom analytischen Standpunkt ihren Wert verliert. Das Oxydationsmittel greift diese organischen Verbindungen nämlich in ihrer funktionellen Gruppe an, daher ist die orthoständige Hydroxylgruppe des Ringsystems vom Standpunkte der katalytischen Funktion des Kobalts der kritische Punkt des Moleküls.

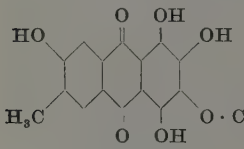
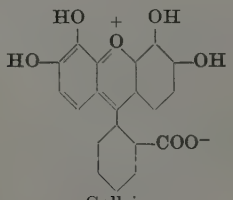
Gut bekannt ist die chelatbildende Eigenschaft der o-Diphenole. Im Fachschrifttum begegnen wir häufig Studien über Komplexe, die o-Diphenole mit Metallionen bilden. Kobalt geht mit Brenzcatechin, mit Tiron, mit Alizarin und deren Derivaten, wie die Adsorptionsspektren beweisen, Komplexverbindungen ein. Die Hypothese schien daher gerechtfertigt, daß diese Komplexbildung für den katalytischen Effekt eine Rolle spielt.

Nicht nur die Oxydation von Dihydroxyverbindungen, sondern auch organische Redoxsysteme anderer Art können die Grundlage des katalytischen Nachweises von Kobalt bilden. So kann z. B. die starke katalytische Wirkung, die Kobalt im System Diphenylcarbazon—H_2O_2 ausübt, ebenfalls für analytische Zwecke herangezogen werden[11]. Diphenylcarbazon, das Amincharakter hat, bildet mit Kobalt ebenfalls einen Komplex. Vom Standpunkt des submikroanalytischen Nachweises von Kobalt sind auch jene Reaktionen von Interesse, bei denen Kobalt in Anwesenheit einiger aromatischer Dihydroxyverbindungen eine gesteigerte

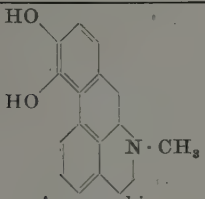
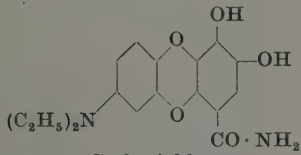
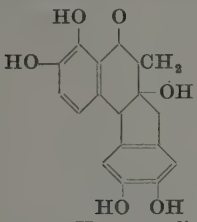
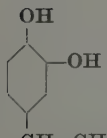
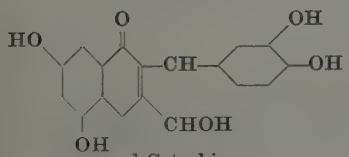
Tabelle 1

Verbindung	Oxydationsmittel	Temperatur °C	Katalytische Wirkung	Farbänderung	Nachweisempfindlichkeit in µg/5 ml
Anthracen			—	—	—
1-Hydroxyanthracen			keine	—	—
2-Hydroxyanthracen			keine	—	—
Anthrachinon	$NaBO_3$	100	—	—	—
1-Hydroxyanthrachinon			keine	—	—
2-Hydroxyanthrachinon			keine	—	—
1-Hydroxy-8-Aminoanthrachinon			keine	—	—
Alizarin	$NaBO_3$	100	ja	rotrübenrot → gelb	10^{-6}
Alizarin	H_2O_2	100	ja	rotrübenrot → gelb	10^{-5}
Diacetylalizarin	$NaBO_3$	100	ja	rotrübenrot → gelb	10^{-6}
Alizarin-2-Methyläther	$NaBO_3$	100	keine	—	—
Alizarinsulfosäure (Na-Salz)	$NaBO_3$	100	ja	purpurrot → gelb	10^{-6}
Alizarinsulfosäure (Na-Salz)	H_2O_2	100	ja	purpurrot → gelb	10^{-5}
1-3-Dihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	keine	—	—
1-4-Dihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	schwach	violett → farblos	$5 \cdot 10^{-2}$
2-6-Dihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	keine	—	–
2-7-Dihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	keine	–	–
1-2-3-Trihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	ja	braun → orangefarben	$5 \cdot 10^{-3}$
1-2-4-Trihydroxyanthrachinon (Purpurin)	H_2O_2	100	ja	rot → gelb	10^{-5}
1-2-5-Trihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	ja	violett → gelb	10^{-6}
1-2-6-Trihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	ja	rot → gelb	$5 \cdot 10^{-4}$
1-2-7-Trihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	ja	bordeauxrot → gelb	10^{-6}
1-2-8-Trihydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	ja	weichselrot → mattgelb	10^{-6}
1-2-5-6-Tetra-Hydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	ja	rotrübenrot → mattgelb	10^{-5}

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Verbindung	Oxydationsmittel	Temperatur °C	Katalytische Wirkung	Farbänderung	Nachweisempfindlichkeit in $\mu g/5$ ml
1-2-5-8-Tetrahydroxyanthrachinon (Chinalizarin)	$NaBO_3$	100	ja	violett → mattgelb	10^{-6}
1-2-5-8-Tetrahydroxyanthrachinon	H_2O_2	100	ja	violett → mattgelb	10^{-4}
1-4-5-8-Tetrahydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	keine	—	—
1-3-5-7-Tetrahydroxyanthrachinon	$NaBO_3$	100	keine	—	—
1-2-4-5-8-Pentahydroxyanthrachinon (Alizarincyanin R)	$NaBO_3$	100	ja	violett → grau	10^{-3}
 Karminsäure	$NaBO_3$	100	ja	violett → zitronengelb	10^{-5}
Alizarinrot W	H_2O_2	100	ja	purpurrot → gelb	10^{-5}
Alizarinrot SV	H_2O_2	100	ja	violett → gelb	10^{-4}
Alizarol	H_2O_2	40	ja	violett → orange	10^{-4}
Alizarinblau 7 B	H_2O_2	20	ja	blau → farblos	10^{-3}
Brenzcatechin	$NaBO_3$	20	ja	farblos → rot	10^{-3}
Brenzcatechin	H_2O_2	20	ja	farblos → rot	10^{-3}
Tiron (1-2-Dihydroxy-2-5-disulfosaures Na)	H_2O_2	20	ja	farblos → orangerot	10^{-4}
Resorcin	$NaBO_3$	20	schwach	farblos → gelblichbraun	10^{-2}
Hydrochinon	$NaBO_3$	20	sehr schwach	farblos → gelblichbraun	10^{-1}
Pyrogallol	$NaBO_3$	20	ja	farblos → grün	10^{-3}
 Gallein	H_2O_2	60	ja	zyklamenrot → mattgelb	10^{-4}

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Verbindung	Oxydationsmittel	Temperatur °C	Katalytische Wirkung	Farbänderung	Nachweisempfindlichkeit in $\mu g/5$ ml
 Apomorphin	$NaBO_3$	20	ja	farblos → ockergelb	10^{-2}
 Coelestinblau	H_2O_2	25	ja	violett → farblos	10^{-3}
Gallaminblau = ein Methylderivat des Coelestinblaus	H_2O_2	20	ja	violett → mattgelb	10^{-3}
 Hämatoxylin	H_2O_2	25	ja	ockergelb → farblos	$5 \cdot 10^{-3}$
 Kaffeesäure	H_2O_2	25	ja	farblos → braun	10^{-4}
 d-Catechin	H_2O_2	25	ja	farblos → orange	10^{-5}

katalytische Wirkung auf die H_2O_2- bzw. $NaBO_3$-Oxydation passend gewählter aromatischer Amin- und anderer Dihydroxyderivate ausübt. So kann Kobalt in Submikromengen (10^{-2} bis 10^{-5} μg/5 ml) in Anwesenheit von Brenzcatechin bei den perboratischen Oxydationen von p-Toluidin, p-Anisidin, p-Phenetidin bzw. Di-o-Anisidin nachgewiesen werden[3].

Auch Tiron übt auf Kobalt in einigen Reaktionen eine stark aktivierende Wirkung aus. So können mit Tiron—Diphenylcarbazon—H_2O_2 10^{-5} μg Kobalt[11], mit Tiron—Apomorphin—H_2O_2 $5 \cdot 10^{-5}$ μg Kobalt, mit Tiron, 2-7-Dihydroxynaphthalin—H_2O_2 $5 \cdot 10^{-5}$ μg Kobalt und mit Tiron—Orcin—H_2O_2 10^{-5} μg Kobalt[10] in jeweils 5 ml nachgewiesen werden.

Nach einer Arbeit von *Gillette, Watland* und *Kalnitzky*[8] katalysieren Kobalt, Nickel, Mangan und Kupfer die Autoxidation einiger Dihydroxyphenole wie Brenzcatechin, Dihydroxyphenylalanin (DOPA), N-Methyl-DOPA, 3-Hydroxytyramin bzw. der Epinine[20].

Unsere Untersuchungen des Mechanismus der Kobaltkatalyse zeigten, daß dieser sehr verschiedenartig sein kann. Zur Klarstellung von Teilfragen müssen die Vorgänge einzeln untersucht werden. In mancher Hinsicht lassen sich bei diesen Reaktionen Gemeinsamkeiten feststellen. Es erschien daher zweckmäßig, zunächst die Faktoren zu untersuchen, die im allgemeinen als charakteristisch erscheinen. Beim Studium der katalytischen Erscheinungen nahmen wir darauf Bedacht, daß die Veränderung der Versuchsbedingungen (Konzentration, Temperatur usw.) den katalytischen Effekt gegebenenfalls auch qualitativ beeinflussen kann.

Die p_H-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Kobalt übt seine katalytische Funktion bei den erwähnten Reaktionen in alkalischem Medium aus. Genaue Untersuchungen zeigten, daß die analytisch verwertbare katalytische Aktivität auf einen verhältnismäßig engen p_H-Bereich beschränkt ist. Die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen ändert sich als Funktion des p_H nach einer Maximumkurve.

Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und p_H wurde in Lösungen, die mit Hilfe entsprechender Puffermischung auf verschiedene p_H-Werte eingestellt waren, gemessen. In farbbildenden Systemen kann die Reaktionsgeschwindigkeit einfach verfolgt werden, da bei entsprechender Wellenlänge in gleichen Zeiträumen die Lichtdurchlässigkeit der Mischung gemessen werden kann.

1. Untersuchung des Kobalt—Tiron—H_2O_2-Systems

Reagenzien: 1. 2,0%ige Tironlösung, 2. 0,4%iger Boratpuffer (in 100 ml 0,1-n NaOH löst man 0,4 g Borsäure auf), 3. 0,3%ige H_2O_2-Lösung.

Die Zusammenstellung der Reaktionsmischung: In einem mit Carosäure sorgfältig gereinigten Probierglas gaben wir zu 2 ml 0,02 μg Kobalt

enthaltender Lösung 2 ml Tironlösung, 2 ml Pufferlösung und 2 ml Wasser. Dann ergänzten wir das Volumen der Mischung mit 2 ml H_2O_2-Lösung auf 10 ml. Nachdem das Oxydationsmittel hinzugefügt wurde, setzten wir eine Stoppuhr in Gang und lasen alle Minuten die Extinktion ab. Dazu verwendeten wir ein Pulfrich-Photometer mit Filter S 47 und 1-cm-Kuvette. Während der Messung war die Temperatur 25°. Das p_H der so zusammengestellten Reaktionsmischung betrug etwa 10,6.

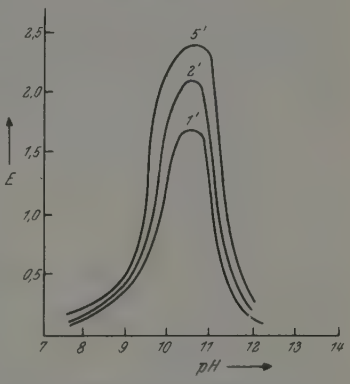


Abb. 1. Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des p_H im Tiron—H_2O_2-System

Wie man aus Abb. 1 sehen kann, zeigt bei diesem p_H-Wert die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum. Auch bei p_H-Werten, die davon abweichen, stellten wir die Reaktionsmischung auf gleiche Weise zusammen, nur veränderten wir das Säure/Base-Verhältnis der Puffermischung. Das p_H der einzelnen Proben kontrollierten wir in einem besonderen Versuch mit einem p_H-Meter mit Glaselektrode der Type PHM 22 eines Radiometers. Der günstige p_H-Bereich der Reaktion ist verhältnismäßig eng, er beschränkt sich auf 10,4 bis 11,0.

2. Untersuchung des Kobalt—Alizarinsulfosäure—H_2O_2-Systems

Reagenzien: 1. 0,04%ige wäßrige Alizarinsulfosäure-Na-Lösung, 2. 1%iger Boratpuffer (1 g H_3BO_3 in 100 ml 0,2-n NaOH gelöst), 3. 0,3%ige H_2O_2-Lösung.

Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung: In einem Probierglas verdünnten wir 1 ml 0,1 μg Co enthaltende Lösung mit 1 ml dest. Wasser und 1 ml Boratpuffer, und füllten dann mit 1 ml Na-Alizarinsulfonat-Lösung und 1 ml H_2O_2-Lösung auf 5 ml auf. Die Lösung gossen wir dann in eine 1-cm-Kuvette und bestimmten mit Hilfe eines Filters S 53 alle Minuten die Extinktionsänderung. Die Temperatur war 25° C. Das p_H der so zusammengestellten Reaktionsmischung betrug 11,5. Die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmten wir auch bei p_H-Werten von 9,6, 10,0, 10,6, 12,0, 12,2, 12,45, 12,70 unter Anwendung von Pufferlösungen anderer Zusammensetzung. Das vom Standpunkt der Katalyse optimale p_H-Intervall fanden wir zwischen 11 und 12,5.

Bei der Alizarinsulfosäure stellten wir auf der p_H-Skala zwei Umschlagszonen fest: 3,7 bis 5,2 (gelb-rot) bzw. 10,0 bis 12,0 (rot-violett).

Unsere Messungen führten wir bei steigendem p_H mit HCl—Natriumzitrat, Natriumzitrat—NaOH, Na_2HPO_4—KH_2PO_4, bzw. Glykokoll—NaOH durch. Auch bei diesen Untersuchungen war das Volumen der Mischung 5 ml und die Konzentration des Farbstoffs die gleiche wie bei den oben erwähnten Versuchen. Bei p_H 0,2 bestimmten wir die Extinktion der verschiedenen Lösungen mit einem Filter S 53 in einer 1-cm-Kuvette. Die Ergebnisse der Messungen zeigt die Abb. 2.

3. Die Untersuchung des Kobalt—Alizarin—H_2O_2-Systems

Die beiden Umschlagszonen des Alizarins liegen bei 5,5 bis 6,8 p_H (gelb-rot), bzw. 10,1 bis 12,1 (purpur-violett).

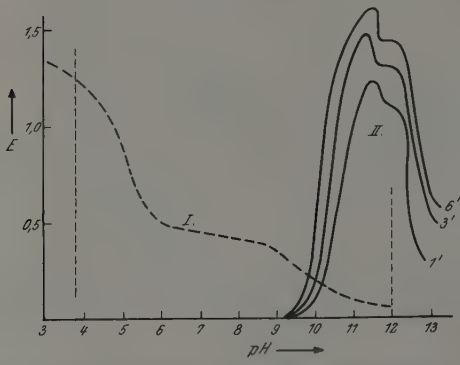


Abb. 2. *I.* Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des p_H im Kobalt—Alizarinsulfosäure—H_2O_2-System. *II.* Der Farbumschlag der Alizarinsulfosäure zwischen p_H 3,7 und 12

Ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Versuchen stellten wir fest, daß das für den katalytischen Effekt optimale p_H-Intervall zwischen 12 und 13 liegt. Bei p_H 12,4 war z. B. die Zusammensetzung der Lösung die folgende: 1 ml 0,5 μg Kobalt enthaltende Lösung, 1 ml Borat - Natron - Puffer (0,5 g H_3BO_3 gelöst in 100 ml 0,25-n NaOH), 2 ml Wasser und 1 ml 0,3%ige H_2O_2-Lösung. Gesamtvolumen 5 ml. Bei den Messungen bedienten wir uns eines Pulfrich-Photometers mit Farbfilter S 53 und 1-cm-Kuvette. Die Temperatur war 25° C (Abb. 3).

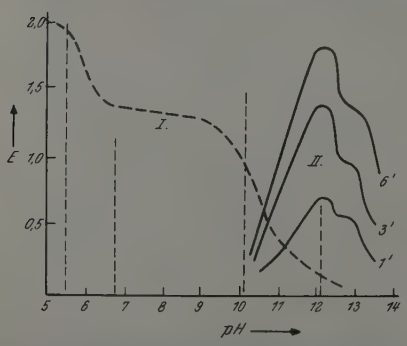


Abb. 3. *I.* Die dem Farbumschlag von Alizarin entsprechende Extinktionsänderung zwischen p_H 5 und 12. *II.* Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit des Alizarin—H_2O_2—Kobalt-Systems als Funktion des p_H

4. Untersuchung des Kobalt—Diphenylcarbazon—H_2O_2-Systems

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches war bei p_H 10 wie folgt:

Reagenzien: 1. 0,1%iges Diphenylcarbazon (in alkoholischer Lösung), 2. 0,4%iger Boratpuffer (0,4 g H_3BO_3 in 100 ml 0,1-n NaOH gelöst), 3. 3%ige H_2O_2-Lösung. Zu einer Mischung von 1 ml Kobaltlösung (0,01 μg Co^{2+}) und 1 ml Diphenylcarbazonlösung gossen wir 0,5 ml Boratpuffer und 1,5 ml Wasser hinzu und füllten dann das Volumen mit 1 ml H_2O_2-Lösung auf 5 ml auf. Mit Hilfe einer 1-cm-Kuvette und eines Filters S 53 ermittelten wir auf gewohnte Weise die Extinktionsänderung der Lösung. Auch bei anderen p_H-Werten wandten wir obige Puffermischung an, das p_H der Probe stellten wir mit NaOH bzw. HCl ein und kontrollierten das p_H mit einem Glaselektroden-p_H-Meter (Radiometer Type 22 PHM). Die Proben enthielten immer gleich viel Kobalt (0,01 μg) und das Volumen der Lösung war stets 5 ml (Temperatur 25° C). Wir stellten fest, daß der günstigste p_H-Bereich für den katalytischen Effekt zwischen 9,8 und 10,6 p_H liegt.

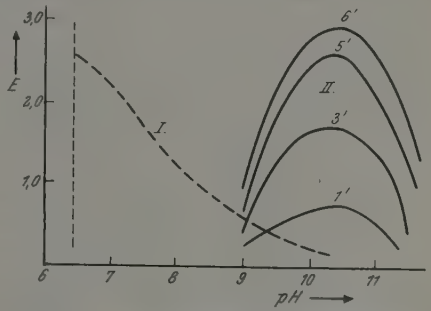


Abb. 4. *I.* Der Farbumschlag von Diphenylcarbazon als Funktion des p_H (Umschlagsbereich: 4,5 bis 10,5). *II.* Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des p_H

Den Farbumschlag des Diphenylcarbazons, das die Eigenschaft eines Säure/Base-Indikators aufweist, bestimmten wir photometrisch als Funktion des p_H. Das Ergebnis dieser Untersuchung und das Ergebnis der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt die Abb. 4.

Auswertung der Ergebnisse

Bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des p_H stellten wir fest, daß dafür eine Maximumkurve charakteristisch ist. Der für die katalytische Funktion des Kobalts günstige p_H-Bereich ist verhältnismäßig eng und liegt meistens zwischen zwei p_H-Einheiten im alkalischen Gebiet.

Bei der Deutung der Versuchsdaten gingen wir von folgenden Erwägungen aus. Offenbar greift das Oxydationsmittel das organische Molekül an der funktionellen Atomgruppe an. Bei der Oxydation des Brenzcatechins, Tirons, Alizarins usw. müssen die beiden Phenolhydroxyle eine Rolle spielen. Anderseits beweisen viele Beispiele, daß die Komplexbildung mit Metallionen ebenfalls an der funktionellen Atomgruppe vor sich geht. Von der chelatbildenden Eigenschaft der o-Diphenole haben wir in manchen Fällen Kenntnis.

Es kann daher vorausgesetzt werden, daß die orthoständige Lage der Hydroxyle der Diphenole für die Oxydation, für die Wechselwirkung mit H_2O_2 günstiger als die Para- oder Metastellung ist. Die erste Dissoziationsstufe des Tirons beginnt bei p_H 9, die zweite bei p_H 10,6, mit anderen Worten, das Maximum der Geschwindigkeit wird erreicht, wenn die Protolyse der beiden orthoständigen Hydroxyle schon stattgefunden hat. Im Falle des Alizarins und der Alizarinsulfosäure entspricht die Lage des Geschwindigkeitsmaximums im großen und ganzen dem p_H-Werte der Bildung der beiden Oxeniatgruppen. Diese geht mit einer Verschiebung der Absorptionsstreifen in der Richtung zu größeren Wellenlängen Hand in Hand. An der Stelle der Geschwindigkeitsmaxima geht auch die Protolyse der Phenolform des Diphenylcarbazons vor sich. Die Oxydation zu Chinon durch Elektronenabgabe ist ein einfacher Vorgang und auch im Falle komplizierter Reaktionen (z. B. bei den Alizarinderivaten) kann sie als einleitender Schritt betrachtet werden.

Anderseits kann vorausgesetzt werden, daß Kobalt seine katalytische Wirkung in komplexer Bindung ausübt. Mit der Komplexbildung kann auch die starke Protonenempfindlichkeit derartiger katalytischer Reaktionen in Zusammenhang gebracht werden, bzw. die verhältnismäßig steile Abgrenzung des katalytischen Effekts in der Richtung auf niedrige p_H-Werte. In diesem Falle hat man für die Komplexbildung die spezifische Rolle der orthoständigen Phenolhydroxyle in Erwägung zu ziehen. Da Hydrogenperoxyd sehr leicht mit den verschiedensten organischen Verbindungen Additionsverbindungen bildet, ist es denkbar, daß Kobalt seine katalytische Wirkung in einem Komplex ausübt, in dem sowohl bei der Oxydation wie auch der Komplexbildung o-Phenol in gleicher Weise eine Rolle spielt. In einfachen Fällen, wie bei Brenzcatechin oder Tiron, führt die Oxydation der o-Diphenole zu o-Chinon bzw. Semichinon[4]. Im Falle des Alizarins und seiner Derivate bildet nach unseren Untersuchungen Peroxyd irreversible Oxydationsprodukte. Nach Untersuchungen *Dimroths* und *Schultzes*[5] ist es sehr wahrscheinlich, daß sich die Alizarinderivate zu Naphthochinonderivaten abbauen lassen. So läßt sich Purpurin in alkalischem Medium in Anwesenheit von Kobaltsulfat zu 3-Aceto-2-hydroxy-1-4-Naphthochinon abbauen.

Bei der Untersuchung der katalytischen Reaktionen des Kobalts hielten wir uns die Tatsache vor Augen, daß bei allen katalytischen Kobaltreaktionen Cyanid, α-Nitroso-β-Naphthol, ÄDTA, Nitroso-R-Salz, Ammoniak, Pyridin, Oxin, Glykol, Naphthyläthylendiamin, Dimethylglyoxim usw. die katalytische Wirkung des Kobalts aufheben. Dies muß stets auf Komplexbildung zurückgeführt werden. Wir fanden, daß auch unter Einwirkung von Kohlenmonoxyd die katalytische Wirkung des Kobalts aufhört.

Im weiteren Verlauf unserer Arbeit wandten wir unsere Aufmerksamkeit vor allem der p_H-Abhängigkeit der katalytischen Wirkung zu. Wir wollten in erster Linie die Frage klären, ob die p_H-Abhängigkeit der Kobaltkatalyse mit den Eigenschaften des Katalysators selbst in Zusammenhang steht, oder ob bei der Maximalfunktion auch andere Faktoren eine Rolle spielen.

In letzter Zeit versuchte *Laszlovszky*[3], ausgehend von Untersuchungen des Abbaus des Oxydationsmittels, gewisse Folgerungen für den Mechanismus der Alizarin—Perborat-Reaktion zu ziehen. Ausgehend von der Tatsache, daß das Alizarin den thermischen Abbau von H_2O_2 hemmt, nimmt der genannte Autor an, daß zwischen Alizarin und H_2O_2 eine Assoziation besteht. Auf diese im wesentlichen richtige Auffassung soll noch in einer anderen Arbeit Bezug genommen werden. *Gillette, Watland* und *Kalnitzky*[9] haben die Oxydation von Brenzcatechin, DOPA, N-Methyl-DOPA untersucht. Sie stellten fest, daß sich dabei aus Cu^{2+} und den obigen Verbindungen Chelate bilden. Mit Mn^{2+} war keine Chelatbildung feststellbar. Glykokoll-, Phosphat-, Zitrat- und Boratpuffer hemmen die Reaktionen.

Die p_H-Abhängigkeit der Kobaltkatalyse bzw. deren richtige Erklärung stellt das Hydrogenperoxyd in den Mittelpunkt des Katalysemechanismus. Die Kinetik des Abbaus von H_2O_2, wie er in alkalischem Medium vor sich geht, ist geklärt. *E. Abel*[6] schlägt dafür folgenden Mechanismus vor:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons OOH^- + H^+,$$

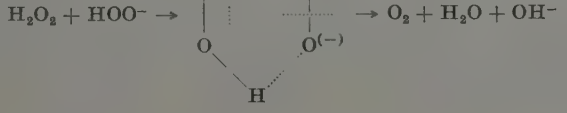
$$H_2O_2 + OOH^- \rightarrow OOH + OH^- + OH,$$

$$OOH + OH \rightarrow H_2O + O_2.$$

Nach *L. Erdey* und *I. Inczédy*[7] zeigt sich die maximale Abbaugeschwindigkeit bei jenen p_H-Werten (etwa 12), wo die erste Dissoziationsstufe des H_2O_2

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

schon zu 50% stattgefunden hat. Selbst bei sehr starker Alkalisierung kann die Anwesenheit des O_2^{2-}-Ions nicht nachgewiesen werden. Bei der Reaktion des Perhydroxylions und des H_2O_2-Moleküls entsteht zuerst ein Übergangskomplex, der sich über ringförmige Wasserstoffbindungen schließt. Der Abbaumechanismus ist folgender:



O_2 stammt aus dem nicht dissoziierten H_2O_2. Der Abbau des Übergangskomplexes, wofür wenig Energie nötig ist, tritt durch eine Formveränderung an der Gefäßwand ein. Dieser Mechanismus hat daher die Entstehung freier Radikale nicht zur Voraussetzung.

Wir stellten fest, das der p_H-Effekt in engem Zusammenhang mit diesen Eigentümlichkeiten des Peroxydmoleküls steht, worüber wir in einer folgenden Arbeit Bericht erstatten wollen.

Meiner Assistentin, Frl. *Olga Jellinek*, spreche ich meinen herzlichen Dank für die Hilfe aus, die sie mir bei der Durchführung der Versuche leistete.

Zusammenfassung

Bei Peroxyd- bzw. perboratischen Oxydationsvorgängen zahlreicher o-Diphenole übt das Kobaltion eine spezielle katalytische Wirkung aus. Mit Hilfe von Alizarin und einigen seiner Derivate können 10^{-5} bis 10^{-6} μg Kobalt nachgewiesen werden. Die katalytische Wirkung kann in schwach alkalischem Medium wahrgenommen werden, für die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion als Funktion des p_H ist eine Maximumkurve charakteristisch. Das Optimum der katalytischen Wirkung beschränkt sich auf ein oder zwei verhältnismäßig enge p_H-Bereiche. Verfasser berichtet über die Untersuchung der Tiron—H_2O_2-, Alizarin—H_2O_2-, Alizarinsulfosäure—H_2O_2- und Diphenylcarbazon—H_2O_2-Reaktionen.

Summary

The cobalt ion exerts a special catalytic action in peroxide or perborate oxidations of numerous diphenols. With the aid of alizarin and several of its derivatives, it is possible to detect 10^{-5} to 10^{-6} μg cobalt. The catalytic action can be observed in weakly basic medium; a maximum curve is characteristic for the velocity of the catalytic reaction as a function of the p_H. The optimum of the catalytic action is limited to one or two comparatively narrow p_H regions. The author reports on the investigation of the Tiron—H_2O_2-, alizarinsulfonic acid—H_2O_2- and the diphenylcarbazone—H_2O_2-reactions.

Résumé

L'ion cobalt manifeste une action catalytique particulière dans les procédés d'oxydation de nombreux *o*-diphénols par un peroxyde ou par un perborate. On peut rechercher 10^{-5} à 10^{-6} μg de cobalt avec l'alizarine et quelques-uns de ses dérivés. On peut observer l'action catalytique en milieu faiblement alcalin et la vitesse de la réaction catalytique en fonction du p_H se caractérise par une courbe avec maximum. L'action catalytique maximale se limite à 1 ou 2 domaines de p_H relativement resserrés. L'auteur traite l'étude des réactions Tiron—H_2O_2, alizarine—H_2O_2, acide alizarine sulfonique—H_2O_2 et diphénylcarbazone—H_2O_2.

Literatur

[1] *J. Bognár*, Dissertation, Budapest: 1941; Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 357 (1951); A Miskolci Nehézipari Müszaki Egyetem Közleményei **1**, 7 (1957); MTA. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei **9**, 335 (1958); Acta Chim. Hungarica **26**, 17 (1961).

[2] *J. Bognár*, Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 24 (1953); **66**, 331 (1960); *J. Bognár* und *O. Jellinek*, Magyar Kémiai Folyóirat **67**, 73, 101, 103, 144, 147 (1961).

[3] *J. Laszlovszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 72, 289; Acta Chim. Hungarica **26**, 133 (1961).

[4] *G. F. Atkinson* und *W. A. E. McBryde*, Canad. J. Chem. **35**, 477 (1957).

[5] *O. Dimroth* und *E. Schultze*, Ann. Chem. **411**, 399 (1916).

[6] *E. Abel*, Mh. Chem. **83**, 422 (1952).

[7] *L. Erdey* und *J. Inczédy*, MTA. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei **5**, 513 (1955).

[8] *J. R. Gillette*, *D. Watland* und *G. Kalnitzky*, Biochim. Biophys. Acta **15**, 526 (1954).

[9] *J. R. Gillette*, *D. Watland* und *G. Kalnitzky*, Biochim. Biophys. Acta **16**, 51 (1955).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Extraktive Abtrennung von Zink als Verbindung der Di-n-Butylarsinsäure

Von

R. Pietsch und E. Pichler

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. August 1961)

Bei der Untersuchung der Extrahierbarkeit verschiedener Metallverbindungen der Di-n-Butylarsinsäure mit organischen Lösungsmitteln[1] zeigte sich, daß die mit Zink entstehende extrahierbare Verbindung sehr stabil ist. Die Lage der einzelnen, für die Extraktion günstigen p_H-Gebiete war bei den verschiedenen untersuchten Lösungsmitteln im Gegensatz zu anderen Metallverbindungen praktisch gleich und auch die bei den maximalen Extraktionen erzielten Mengen waren durchwegs sehr hoch. Wenn schon unter den für eine quantitative Extraktion nicht sehr günstigen Volumverhältnissen bei der Untersuchung der verschiedenen Metallextraktionen — 80 ml wäßrige Lösung mit einem konstanten Gehalt von 400 mg Di-n-Butylarsinsäure für 16,7 mg Zink mit 20 ml organischem Lösungsmittel — bei einmaliger Extraktion Ausbeuten von 80 bis 90% erreicht wurden, so war zu vermuten, daß unter günstigen, auf die Eigenheiten der Zinkverbindung abgestimmten Bedingungen eine quantitative Extraktion erzielt werden könnte.

Weiters ergaben die Untersuchungen der Metallextraktionen schon durch die Feststellung, daß von den bearbeiteten Metallen deren mehrere überhaupt keine extrahierbaren Verbindungen gaben, die Wahrscheinlichkeit extraktiver Trennungsmöglichkeiten.

Von den untersuchten Lösungsmitteln wurden Chloroform, Trichloräthylen und Chlorbenzol ausgewählt, um die quantitative Zinkbestimmung und Trennung zu untersuchen.

In der Abb. 1 sind die unter den angegebenen Bedingungen erhaltenen Extraktionskurven für Zink wiedergegeben.

Zinkextraktion

Aus den seinerzeitigen Untersuchungen[1] ist bereits bekannt, daß das günstigste Extraktionsgebiet um p_H 7 liegt, wobei für die einzelnen Extraktionsmittel kein wesentlicher Unterschied besteht. Allerdings war infolge der geänderten Extraktionsverhältnisse und der hinsichtlich des Reagens vorhandenen Konzentrationsunterschiede, auf deren Bedeutung bereits seinerzeit hingewiesen wurde[1], eine gewisse Variation der Bedingungen zu erwarten.

Die günstigste allgemeine Arbeitsmethode, die sich aus unseren Versuchen ergeben hat, ist folgende:

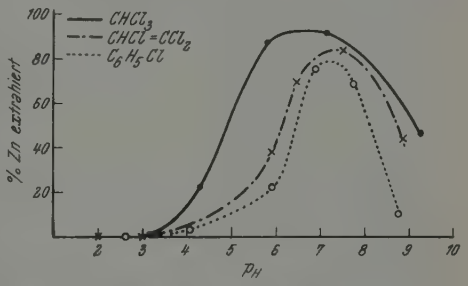


Abb. 1. Extraktionskurven der Zinkverbindung der Di-n-Butylarsinsäure mit Chloroform, Trichloräthylen und Chlorbenzol

Zu der schwach sauren Zinklösung setzt man in einem Schütteltrichter Di-n-Butylarsinsäure in fester oder gelöster Form zu. Nach Mischen bzw. vollständigem Lösen wird auf 50 ml verdünnt und mit Ammoniak der günstigste p_H-Wert eingestellt, wobei man sich eines Spezialindikatorpapieres bedient. Hierauf setzt man das gleiche Volumen Extraktionsmittel, also 50 ml, zu, schüttelt 20 Sekunden, läßt die Schichten sich trennen und schüttelt nochmals 20 Sekunden. Nach neuerlichem Trennen der Schichten wird die organische Phase in einen Titrierkolben abgelassen und der Rohransatz mit einer dafür eigens geformten Spritzflasche mit reinem Extraktionsmittel ebenfalls in den Titrierkolben ausgespült.

Diese Arbeitsweise ist bei Chloroform und Trichloräthylen sehr günstig, hat aber bei Chlorbenzol einen gewissen Nachteil, das mit ausgefallenen Niederschlägen Klumpen bildet. Diese kleben teilweise hartnäckig an den Glaswänden. Sie stören auch das Einstellen des p_H-Wertes mit Indikatorpapier, weil sie sich auch am Papier hartnäckig anlegen und die Beobachtung der Farbe erschweren. Anderseits ergeben sich daraus auch Verluste. Im Falle des Chlorbenzols ist es daher günstiger, Ammoniak bis zur beginnenden Trübung durch die entstehende Zinkverbindung zuzugeben, hierauf die erste Ausschüttelung mit Chlorbenzol vorzunehmen, wobei sich der Niederschlag auflöst, und erst dann in der über dem Chlorbenzol stehenden wäßrigen Schicht, die dann frei von Niederschlagsteilen ist, das p_H mit Ammoniak einzustellen. Hierauf wird nochmals ausgeschüttelt und abgelassen. Anschließend wird noch dreimal mit je 10 ml Extraktionsmittel in genau der gleichen Weise verfahren.

In den Titrierkolben wird nach Zusatz einiger Glaskugeln ein genau auf den Rand passender abgeschnittener Glastrichter eingehängt, um beim nachfolgenden Abdampfen des organischen Lösungsmittels Verluste zu verhindern. Abgedampft wird auf einer elektrischen Heizplatte mit regulierter Temperatur. Über den Hals des Titrierkolbens wird ein genau passendes Glasrohr mit Ansatz, durch den die Lösungsmitteldämpfe abgesaugt und wiedergewonnen werden, übergestülpt.

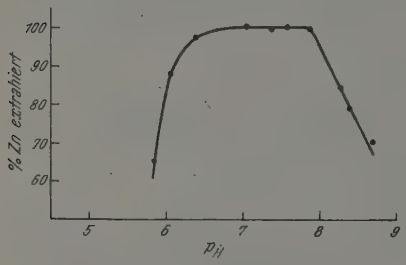


Abb. 2. Extraktionskurve für Zink mit 1 × 50 + 3 × 10 ml Trichloräthylen

Der trockene Rückstand wird im Titrierkolben mit einigen Millilitern konz. Salzsäure erwärmt, hierauf mit Wasser verdünnt, die Säure mit Ammoniak neutralisiert und das Zink nach Zusatz von Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer gegen Eriochromschwarz T titriert. Die in den Extrakten vorhandene Dibutylarsinsäure stört die Titration nicht.

Um die günstigsten p_H-Werte für die quantitative Extraktion bzw. um die Grenzen des Extraktionsgebietes zu ermitteln, wurden mit den

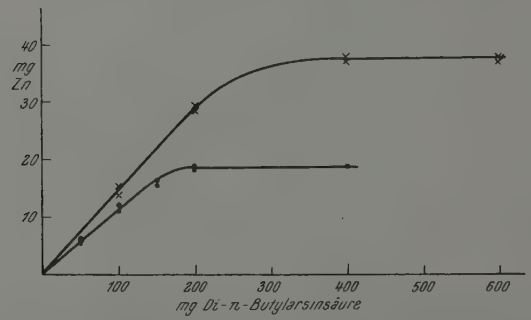


Abb. 3. Zunahme der extrahierten Zinkmenge mit steigendem Zusatz von Di-n-Butylarsinsäure

drei Lösungsmitteln jeweils 18,6 mg Zink unter Zusatz von 400 mg Di-n-Butylarsinsäure nach der angegebenen allgemeinen Vorschrift extrahiert. Die Kurve der Abb. 2, die bei Trichloräthylen erhalten wurde, sei als Beispiel angeführt. Mit den anderen Lösungsmitteln wurden analoge Kurven erhalten.

Die Form der Extraktionskurven ist in einem gewissen p_H-Bereich flach; es wird also das gesamte Zink extrahiert, während die in Abb. 1 wiedergegebenen Extraktionskurven nur ein p_H-mäßig sehr beschränktes Maximum anzeigen.

Für Trichloräthylen liegt das günstigste p_H-Gebiet zwischen 6,5 und 7,5, für Chloroform und für Chlorbenzol zwischen 7,0 und 8,0.

Um den Einfluß der zugesetzten Säuremenge zu studieren, wurden 18,7 und 37,4 mg Zink unter den angegebenen Arbeitsbedingungen in Serien von Extraktionen mit steigenden Säuremengen versetzt extrahiert.

Die beiden vorstehenden, mit Trichloräthylen erhaltenen Kurven zeigen, daß die extrahierte Zinkmenge anfangs bei kleinen Säuremengen proportional der Säuremenge ansteigt und dann, wie zu erwarten, einen konstanten Wert erreicht.

Es wurde wieder die mit Trichloräthylen erhaltene Kurve als Beispiel angegeben, da sich die freie Dibutylarsinsäure darin im Gegensatz zu Chloroform praktisch nicht löst. Dadurch wird auch die in der wäßrigen Lösung zurückbleibende überschüssige Säure nicht vermindert und die Kurve wird ausgeprägter. Die größere Löslichkeit der freien Säure in Chloroform beeinflußt aber die quantitative Extraktion des Zinks nicht. Die Chloroformkurve zeigt lediglich einen ausgeglicheneren Anstieg der jeweils extrahierten Zinkmengen.

In zahlreichen Versuchen hat sich gezeigt, daß neuerlicher Säurezusatz nach der ersten Extraktion oder eine Verwendung von Extraktionsmitteln, die bereits Säure gelöst enthalten, keinerlei Vorteile bringt. In allen Fällen ist die Zinkmenge nach der zweiten Extraktion bereits quantitativ extrahiert, so daß die dritte Extraktion mit 10 ml Lösungsmittel nur mehr sicherheitshalber in die allgemeine Vorschrift aufgenommen wurde.

Entsprechend den einzelnen Serien ist daher bei einer Extraktion von Zink mit Chloroform die gewichtsmäßig 15fache, bei einer Extraktion mit Trichloräthylen die 10- bis 15fache und bei einer Extraktion durch Chlorbenzol ebenfalls die 15fache Gewichtsmenge des erwarteten Zinks an Di-n-Butylarsinsäure vor der erstmaligen Extraktion zuzusetzen. Ein Überschuß an Säure stört die Bestimmung nicht.

Die allgemeine Arbeitsvorschrift ist also dahin zu ergänzen, daß man die jeweils 15fache Gewichtsmenge Reagenssäure gegenüber Zink zusetzt und der p_H-Wert vor der Extraktion am günstigsten auf 7,2 bis 7,5 einzustellen ist.

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden aus 50 ml Volumen verschiedene Mengen Zink durch Extraktion und nachfolgende Titration bestimmt.

Die Tabelle 1 zeigt, daß die Resultate normalen analytischen Ansprüchen durchaus genügen. Die Extraktion erlaubt daher unter den

angegebenen Arbeitsbedingungen eine quantitative Erfassung des in den wäßrigen Lösungen als Verbindung der Di-n-Butylarsinsäure vorhandenen Zinks.

Tabelle 1. Beispiele der Zinkextraktion aus reinen Lösungen

mg Zn gegeben	mg Säure zugesetzt	Extraktionsmittel	mg Zn gefunden
14,0	800	Trichloräthylen	13,9
17,9	800	Chlorbenzol	17,9
26,9	800	Chlorbenzol	26,9
28,0	800	Trichloräthylen	28,0
35,9	600	Chlorbenzol	35,8
37,2	400	Chloroform	37,2
37,3	800	Trichloräthylen	37,2
52,8	800	Chlorbenzol	52,8
56,0	800	Trichloräthylen	56,0

Extraktion des Zinks in Gegenwart anderer Metalle

Aus den seinerzeitigen Angaben über verschiedene Metallverbindungen der Di-n-Butylarsinsäure war zu folgern, daß sich unter Einhaltung gewisser p_H-Grenzen bei der Extraktion Trennungen ergeben würden. Bei dem für die Zinkbestimmung günstigen p_H-Wert um 7 sind allerdings eine ganze Reihe der untersuchten Metalle mit den organischen Lösungsmitteln extrahierbar. Dazu kommt noch, daß die Reagenskonzentration, bei der die Zinkextraktion erfolgt, eine Bildung weiterer Metallverbindungen sehr begünstigt. Das bedeutet, daß Metalle, die unter den früheren Bedingungen — 400 mg Säure neben 0,3 mg-Atom Metall in 80 ml wäßriger Lösung — noch nicht merkbar extrahiert werden, bei diesen höheren Reagenskonzentrationen in den Extrakt übergehen.

Nach den bei der Extraktion reiner Zinklösungen gemachten Erfahrungen sind für Trennungen praktisch nur die Lösungsmittel Chloroform und Trichloräthylen verwendbar, da Chlorbenzol mit den in der wäßrigen Schicht auftretenden Fällungen die erwähnten Zusammenballungen gibt, die ein sauberes Arbeiten unmöglich machen.

Um festzustellen, in welchem Ausmaß Metalle, die nach den bisherigen Untersuchungen mit den bearbeiteten Lösungsmitteln nicht oder nur in geringem Umfange extrahiert werden, unter den für die Zinkextraktion günstigen Extraktionsbedingungen in die organischen Lösungsmittel übergehen, wurden jeweils 50 ml reine Lösungen dieser Metalle nach der Vorschrift für die Zinkextraktion bei Anwesenheit von 800 mg Di-n-Butylarsinsäure extrahiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Extraktionen anderer Metalle unter den Bedingungen der Zinkextraktion

Metall	mg	% Metall im Extrakt gefunden		
		Chloroform	Trichloräthylen	Chlorbenzol
Mg	47,4	0,2	0,2	0,8
Ca	50,5	0,1	0,3	0,4
Mn	50,5	0,3	0,5	nicht bestimmbar
Ni	50,1	0,1	0,1	0,1
Co	49,9	1,3	0,7	0,4
Cd	50,7	zirka 30	1,0	0,1
Cr	47,6	—	zirka 43	zirka 28
Bi	49,3	—	zirka 61	zirka 32

Dazu ist zu bemerken, daß Angaben einer Extraktion von 0,1 bis 0,2% als Maximalwerte aufzufassen sind. Die Bestimmung erfolgte in den meisten Fällen komplexometrisch und die betreffenden Angaben fallen bereits in die Größenordnung des Indikatorfehlers.

Trennungen werden also von jenen Metallen möglich sein, die praktisch nicht oder nur in einer solchen Menge extrahiert werden, daß diese unter die Fehlergrenze der Zinkbestimmung fallen.

Die Trennung des Zinks von anderen Metallen auf extraktivem Wege wurde auf Grund dieser Voruntersuchungen nach der bereits angegebenen Arbeitsmethode vorgenommen; bei der Reagenszugabe wurde auf die anwesenden Fremdmetalle keine Rücksicht genommen. Die Bestimmung der in der wäßrigen Lösung zurückgebliebenen Begleitmetalle wurde, soweit es sich nicht um allzu große Mengen handelte, in einem aliquoten Teil der wäßrigen Schicht vorgenommen und somit der Verlauf der Trennung auch auf diese Weise kontrolliert.

Tabelle 3. Grenzen der extraktiven Abtrennung von Zink bei komplexometrischer Bestimmung

Metall	Möglicher Überschuß in	
	Chloroform	Trichloräthylen
Mg	1	5
Ca	über 15	über 15
Ni	5	5—15
Mn	unter 1	2
Cd	—	1

Die Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der Trennungsversuche. Es ist angegeben, bis zu einem wievielfachen Überschuß die begleitenden Metalle neben Zink vorhanden sein dürfen, ohne die Zinkextraktion aus

einem Volumen von 50 ml zu stören. Es ist in diesem Zusammenhang zu bedenken, daß die begleitenden Metalle ihrerseits die Zinkextraktion beeinflussen.

Bei den Trennungen werden im allgemeinen die in der Tabelle 2 angegebenen Bruchteile der begleitenden Metalle mit dem Zink mitextrahiert. Dies stört etwa im Falle des Mangans oder Nickels die nachfolgende Titration durch Blockierung bzw. Zerstörung des als Indikator verwendeten Eriochromschwarz T. Deshalb wurde auch teilweise eine Maskierung dieser mitextrahierten Metallmengen durchgeführt. Diese Schwierigkeit bezieht sich aber nur auf die der Extraktion nachfolgende komplexometrische Bestimmung und wird daher bei eventueller Verwendung anderer Bestimmungsmethoden nicht ins Gewicht fallen. Eine Begrenzung der Mengen der begleitenden Metalle über die angegebenen Werte hinaus wird aber auch durch die bei großen Gesamtkonzentrationen auftretenden Beeinflussungen der Zinkextraktion herbeigeführt, die zu nicht reproduzierbaren Fehlern führen. Grundsätzlich ist es möglich, bei großen Verhältnissen das Volumen der wäßrigen Lösung zu erhöhen, nur muß dann auch die Menge des jeweiligen Extraktionsmittels entsprechend erhöht werden, was zu unhandlichen Flüssigkeitsmengen in übermäßig großen Schütteltrichtern führt. Die Trennungsmethoden sind daher grundsätzlich besser für kleinere Metallmengen mit Zinkmengen im Halbmikrobereich zu empfehlen.

Die Trennung ist auch dann mit Erfolg anwendbar, wenn es sich um die Abtrennung großer Zinkmengen bei der Bestimmung von Verunreinigungen handelt, da dann die kleinen, eventuell mitextrahierten Mengen der Verunreinigungen nicht ins Gewicht fallen, wie etwa bei der Cadmiumbestimmung in Reinzink, die noch gesondert zu erörtern ist.

Bei der Untersuchung der Extraktion verschiedener Metalle als Verbindungen von Di-n-Butylarsinsäure war mit Chloroform praktisch kein Cadmium extrahiert worden. Bei der Kontrolle unter den Bedingungen der Zinkextraktion beginnt aber die Extraktion des Cadmiums bei $p_H = 6{,}0$. Bei diesem p_H werden aber nur $\sim 85\%$ Zink extrahiert. Anderseits werden bei $p_H > 7$, bei dem das Zink bereits quantitativ extrahiert wird, bereits rund 30% des vorhandenen Cadmiums mitextrahiert, so daß eine Trennung des Zinks von Cadmium durch Chloroformextraktion nicht möglich ist.

Mit Trichloräthylen werden unter den Bedingungen der Zinkextraktion nur viel geringere Cadmiummengen mitextrahiert, so daß sich Trennungen des Zinks von Cadmium bis zu einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bei komplexometrischer Zinkbestimmung durchführen lassen.

In der folgenden Tabelle 4 sind einige Beispiele von Trennungen unter Angabe des verwendeten Lösungsmittels wiedergegeben.

Tabelle 4. Trennungsbeispiele

mg Zn gegeben	Begleitmetall mg		Lösungsmittel	mg Zn gefunden	mg Begleitmetall gefunden
36,3	Mg	23,7	Chloroform	36,1	23,8
55,9		38,0	Chloroform	55,6	38,2
35,9		37,9	Trichloräthylen	35,9	37,8
35,9		151,8	Trichloräthylen	35,8	151,3
36,3	Ca	50,0	Chloroform	36,1	50,0
27,9		400,0	Chloroform	27,9	
35,9		161,2	Trichloräthylen	35,7	160,3
17,9		322,4	Trichloräthylen	17,8	
40,0	Ni	100,0	Chloroform	39,8	99,5
35,3		200,0	Chloroform	35,5	200,0
35,9		80,2	Trichloräthylen	35,8	79,9
35,9		320,0	Trichloräthylen	35,9	
35,9	Mn	40,4	Trichloräthylen	35,9	40,3
35,9		80,8	Trichloräthylen	36,0	81,0
35,9	Cd	22,6	Trichloräthylen	36,1	
35,9		33,8	Trichloräthylen	36,3	
35,9	Ca	40,3			
	Mg	37,9			
	Mn	80,8	Trichloräthylen	36,1	
35,9	Mn	80,8			
	Ni	80,2	Trichloräthylen	36,0	
35,9	Ca	80,6			
	Mg	37,9			
	Cd	33,8	Trichloräthylen	35,7	

Die gegenseitige Beeinflussung der Begleitmetalle bei der Extraktion des Zinks zeigt sich beispielsweise, wenn neben Cadmium noch Nickel oder Mangan anwesend ist. Während sowohl die extraktive Abtrennung des Zinks von Cadmium, Nickel wie auch von Mangan jeweils einzeln möglich ist, werden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cadmium und Nickel oder Cadmium und Mangan große Mengen davon mitextrahiert. Eine gleichzeitige Mitextraktion bei Anwesenheit von Magnesium und Calcium neben Cadmium tritt nicht ein.

Zusammenfassung

Die extraktive quantitative Abtrennung der Zinkverbindung der Di-n-Butylarsinsäure mit Chloroform, Trichloräthylen und Chlorbenzol wird erörtert. Genaue Angaben über die günstigsten p_H-Werte und die erforderlichen Reagenskonzentrationen werden gemacht. Die Methode eignet sich besonders für den Halbmikrobereich und erlaubt eine Abtrennung des Zinks von Calcium, Magnesium, Nickel, Mangan, Cadmium, in bestimmten Verhältnissen. Beleganalysen werden angegeben.

Summary

Mention is made of the extractive quantitative separation of the zinc derivative of di-n-butylarsinic acid with chloroform, trichloroethylene, and chlorobenzene. Precise statements are given regarding the most favorable p_H values and the requisite reagent concentrations. The method is particularly suited for the semimicro range and permits a separation of zinc from calcium, magnesium, nickel, manganese, and cadmium in certain proportions. Check analyses are included.

Résumé

On discute de la séparation quantitative par extraction par le chloroforme, le trichloréthylène et le chlorobenzène du composé zincique de l'acide di-n butylarsinique. On donne des indications précises sur les valeurs favorables du p_H et sur les concentrations nécessaires des réactifs. La méthode convient en particulier à l'échelle semimicro et permet une séparation du zinc d'avec le calcium, le magnésium, le nickel, le manganèse et le cadmium, en proportions déterminées. On a joint les analyses significatives.

Literatur

[1] *R. Pietsch* und *E. Pichler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 860.

Chemistry Department, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma

The Control of Geometric Form in Lead Chloride Crystals for the Production of Characteristic Profile Angles. Application to the Identification of Lead

By

A. C. Shead

With 1 Figure

(Received July 6, 1961)

It has been found possible to obtain thin, plane crystals of lead chloride that lie flat on a microscope slide by recrystallizing from hot hydrochloric acid of varying molarity. The most common forms separating from 12 *M* to 9 *M* HCl are parallelograms; those from 9 *M* to 6 *M* HCl are chiefly six-sided figures; those from 6 *M* to 0 molar solutions (water) are mostly elongated crystals with parallel sides but with imperfect, irregular terminations and no measurable angles. Near the upper limit of the last range, the elongated crystals tend to produce bladed crystals with a hexagonal shape. With increasingly strong HCl the bladed crystals shorten their long sides to become well developed six sided crystals and finally, near the 9 *M* range, the six sided crystals tend to lose these shortened sides to give parallelograms, Fig. 1.

A few milligrams of powdered, precipitated, or crystallized lead chloride are dissolved by boiling with about 1.5 ml of HCl of the desired strength in a small test tube (7.5 cm; 6-ml capacity). On continual gentle shaking during spontaneous cooling, crystals will separate. When cool, the supernatant solution is poured off and the crystals are washed twice with small portions of acetone, about 0.5 ml. The washed crystals are suspended in acetone and poured onto a microscope slide. The slide is shaken to disperse the crystals, the acetone is carefully drained off, and the preparation is very gently dried. The preparation is clear and free of debris.

On microscopic examination, the crystals should be of good size, clear, and have straight edges that are all in focus at the same time. If the crystals are too large, the recrystallization should be repeated with more vigorous shaking while cooling; if too small, with less vigorous shaking. After washing with acetone, the crystals are dry and can be brushed off with a small camels hair brush; any large aggregates can be broken up by stabbing gently with the brush or by tapping the slide,

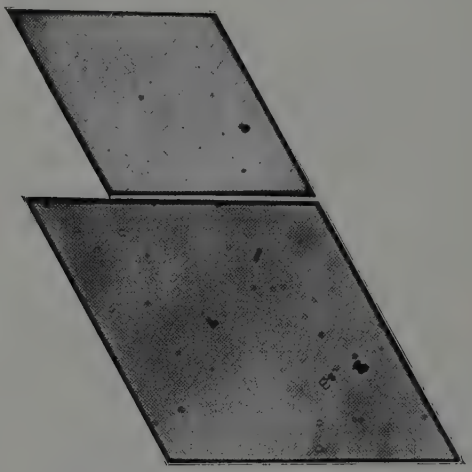


Fig. 1. Lead Chloride from Hot Concentrated Hydrochloric Acid, 550×

with a pencil, on the under side. The preparation of the crystals should not require more than ten minutes.

Any suitable slide will contain many good crystals. With a little search, one or more isolated crystals can be located. The angles on the crystals are measured by approved methods with a chemical or petrographic microscope equipped with crosshairs and a rotating stage, graduated in angular degrees and fitted with a vernier[1].

The most easily measured angle on all forms was one of $118° 35' \pm 15'$ which is an average of 16 closely agreeing results, mostly within the suggested $\pm$ 15′ tolerance. This is to be compared with a value obtained some five years earlier, by a like series of measurements, of $118° 30'$. The supplement of this angle, $180° 00' - 118° 35' = 61° 25'$, was not measured but is calculated to be the acute angle of a parallelogram-shaped rhomb on which the larger obtuse angle occurs.

Another prominent angle is one of 120° 45′ ± 15′ which is an average of results obtained from seventeen different angles, agreeing, mostly, within the tolerance of ± 15′ suggested. These were found on hexagons having two opposite angles of 118° 35′ ± 15′. That is, the hexagon had two angles of 118° 35′ ± 15′ and four of 120° 45′ ± 15′. These add up to 720° 10′ compared with a theoretical summation of 720° 00′.

An angle of 59° has been reported[2]. This is compatible with an acute angle of 59° 15′ on a rhomb having an obtuse angle of 120° 45′, which is theoretically possible. Geometrically, the rhomb has two equal acute angles and two equal obtuse angles. One pentagon was observed having in the given order angles of 61° 24′ + 118° 8′ + 110° 53′ + 130° 26′ + + 118° 22′ = 539° 13′ (540° 00′ theoretical). No explanation for the incompatible angles 130° 26′ + 110° 53′ is offered. They are recorded for what they may be worth.

Besides demonstrating the compatibility[3–5] (geometrical relationships) between the observed profile angles: 59° 15′, 61° 25′, 118° 35′, and 120° 45′, these values can be applied to the identification of Pb^{2+}, as $PbCl_2$. It is also suggested as a possibility, that the related PbI_2 which occurs as regular hexagons and has been reported to belong to the hexagonal crystallographic system is actually of the same system as the other members of the series PbF_2, $PbCl_2$, $PbBr_2$, and PbI_2. That is, the 118° 35′ angle of $PbCl_2$ has increased in passing through the series until it has become substantially 120° 00′ on reaching PbI_2. Correspondingly, the 120° 45′ angle of $PbCl_2$ has decreased in passing through the series until it has become substantially 120° 00′ on reaching PbI_2, leaving the crystals of PbI_2 geometrically regular hexagons but crystallographically belonging, not to the hexagonal system, but to the same system, orthorhombic, as the other lead halides. This surmise is further corroborated by the fact that it has not been possible in these laboratories to obtain a uniaxial interferance figure on six-sided crystals of PbI_2 as would be possible if the crystal belonged to the hexagonal system. The putative fact that PbI_2 does not form isomorphous mixtures with the other lead halides, however, does not sustain the theory suggested.

Changing crystals unsuited for profile angle measurement to such suitable for crystallographic examination provides a valuable general approach.

Summary

By varying the molarity of hydrochloric acid, it has been found possible to obtain $PbCl_2$ in different geometric forms. The profile angles may serve as constants for the identification of lead.

Résumé

En faisant varier la molarité de l'acide chlorhydrique, on a trouvé qu'il était possible d'obtenir $PbCl_2$ sous différentes formes géométriques. Les angles dièdres peuvent servir de constantes pour l'identification du plomb.

Zusammenfassung

Kristalle von Bleichlorid können in verschiedenen geometrischen Formen erhalten werden, indem man die Molarität der zum Umkristallisieren benutzten Salzsäure ändert. Die Profilwinkel können zum Bleinachweis dienen.

Literature

[1] *E. M. Chamot* and *C. W. Mason*, Handbook of Chemical Microscopy, Vol. I. New York: Wiley. 1938. p. 406.

[2] *W. Geilmann* and *Waltraud Geilmann*, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Weinheim: Verl. Chemie. 1954. Tafel 35, 42.

[3] *A. C. Shead*, Mikrochem. **28**, 229 (1940).

[4] *A. C. Shead* and *Ph. S. Bailey*, Mikrochem. **33**, 1 (1946).

[5] *A. C. Shead*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 432, 657.

Aus dem Laboratorio chimico d'Igiene e Profilassi della Provincia di Milano und dem Centro Provinciale per lo studio sugli inquinamenti atmosferici, Milano

Über das Problem der Grundverunreinigungen der Atmosphäre

Von

A. D'Ambrosio

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 4. März 1961)

Gegenwärtig werden allgemein drei hauptsächliche Ursachen für die Verunreinigung der Atmosphäre, besonders für die Verunreinigungsspitzen der Wintermonate, angenommen. Diese sind die Heizanlagen der Wohnhäuser, der Kraftfahrzeugverkehr und die Industrie, wozu noch spezielle lokale, meteorologische Bedingungen hinzuzuzählen sind. In besonderem Maße spielen dabei die Windverhältnisse, die thermischen Inversionen (je nach Ausdehnung und Höhe) eine Rolle, da diese die Verteilung der Verunreinigungen nach deren Aufnahme in die Atmosphäre direkt beeinflussen.

Die primären Verunreinigungen können unter dem Einfluß des Sonnenlichtes die Bildung einer ganzen Reihe von Sekundärprodukten veranlassen, und zwar mittels einer einfachen photochemischen Reaktion, oder auch durch komplizierte katalytische Reaktionen, die durch feine Dispersoide der in Form verschiedenster Verbindungen vorhandenen Metalle und Metalloide hervorgerufen werden.

In diese komplexen Erscheinungen hat man bis jetzt nur sehr wenig eindringen können, und nicht mit Unrecht sagt *Rogers*[1], daß ein großer Teil der Chemie der atmosphärischen Verunreinigungen in Dunkel gehüllt sei.

Jedenfalls muß die Frage der Verunreinigung der Atmosphäre als ein komplexes, und wir möchten sagen originelles Einzelproblem für jede Örtlichkeit behandelt werden; die Umstände sind nicht nur von Land zu Land, sondern auch in derselben Gegend von Ort zu Ort verschieden.

Der Smog von Los Angeles kann nicht mit dem Smog von London oder von Mailand verglichen werden, nicht nur wegen der Menge und

der Art der Verunreinigungen, die ihn verursachen, sondern ganz besonders wegen der verschiedenen klimatischen Gegebenheiten. So hat jede Stadt „ihre" Atmosphäre, die mit einer geeigneten analytischen Technik und mit geeigneten Mitteln erforscht werden muß, wenn sie in ihrer Gesamtheit verstanden werden soll.

Die wissenschaftlichen Veröffentlichungen der letzten Zeit sind nicht mehr so sehr auf die Bestimmung der wichtigsten Verunreinigungen gerichtet; solche globale Bestimmungen sagen nur sehr wenig aus und tragen kaum etwas zur Kenntnis der Natur des untersuchten Geschehens bei.

Die Wertlosigkeit der Bleidioxydzylinder ist wohl allgemein erkannt worden; das gleiche gilt für die Deposimeter, die wohl eine sehr oberflächliche Beurteilung des absetzbaren Staubes gestatten, aber nicht dazu dienen können, die wirklich auf einer Flächeneinheit abgesetzte Staubmenge zu bestimmen. Die Turbulenz der Atmosphäre wirbelt den schon abgesetzten Staub oftmals auf und läßt ihn wieder absetzen, so daß dieser von den Deposimetern als frisch abgesetzter Staub aufgenommen werden kann. Wenn den Verunreinigungen der Atmosphäre eine biologische Bedeutung zugeschrieben werden soll, muß den maximalen Konzentrationen, die oft von sehr kurzer Dauer sind oder auch manchmal durch einige Stunden anhalten, die größte Beachtung geschenkt werden; gerade diese sind es, die Belästigungen oder, bei besonders veranlagten oder besonders prädisponierten Individuen, Noxen hervorrufen.

In der Kritik einer Arbeit von *Manos* und *Fischer*[3] über die Wirkung der atmosphärischen Verunreinigungen stellt *Prindle*[2] fest, daß den Mittelwerten der Verunreinigungen in einem geographisch abgeschlossenen Gebiet keine besondere Bedeutung zukommt, sondern daß das Maß und die Dauer der Konzentrationsspitzen in jedem Gebiete für die schädlichen Wirkungen auf die menschliche Gesundheit verantwortlich sind. Dies ist der wesentliche Grund, warum die Bestimmung der Durchschnittswerte immer mehr durch kontinuierliche Bestimmungen der Konzentrationen innerhalb kurzer Zeiträume abgelöst werden.

Wir haben es hier oft mit einer Art von Kettenreaktionen zu tun, da die zuerst gebildeten Stoffe die Reaktionsfähigkeit anderer Moleküle anregen, die für sich allein genommen entweder inert sind oder aber langer Induktionsperioden bedürfen würden.

Später sollen einige Beispiele behandelt werden, wie z. B. das Verhalten der Olefine in den unverbrannten Anteilen der Motortreibstoffe, die zusammen mit anderen Verunreinigungen auf dem Wege photochemischer Prozesse zur Bildung von Peroxyden, Aldehyden, Ozon, Ozoniden, Polymeren usw. Anlaß geben; diese Stoffe werden z. B. als die Ursache der pflanzenschädigenden Wirkung, der Reizung der Augen und der Bildung von Aerosolen angesehen.

Die stürmische Entwicklung der Motorisierung stellt immer wieder neue und schwierige Probleme; vor allem durch die Verwendung neuer Benzinsorten mit hoher Oktanzahl, erhalten durch den thermischen Reformingprozeß und durch katalytisches Cracken, mit vielen inneren Doppelbindungen und verzweigten Ketten, und daher von größter Reaktionsfähigkeit. Der Mechanismus dieser Reaktionen, bei denen photochemische Prozesse eine große Rolle spielen, ist äußerst verwickelt, so daß es bisher nicht gelang, den chemischen Bau dieser Verbindungen festzustellen. Auch anscheinend einfache Reaktionen sind oft sehr komplexer Natur, wie z. B. die Oxydation schwefliger Säure zu Schwefelsäure, bei der nicht nur photochemische Reaktionen, sondern die katalysierende Wirkung des atmosphärischen Staubes mit seinem Gehalt an Metallen und Metalloiden in allerfeinster Verteilung eine maßgebende Rolle spielen, zusammen mit einer Reihe von noch nicht identifizierten Faktoren. Dieser Vorgang spielt sich nicht nur in Gegenwart von Nebelteilchen ab, in denen sich die schweflige Säure löst, wie *Damon*[4] behauptet, sondern ganz besonders an klaren, sonnigen Tagen unter Mithilfe anderer Faktoren, wie des Sonnenlichtes, der anorganischen und organischen Katalysatoren des atmosphärischen Staubes, die alle zur raschen Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure beitragen.

Dem Nebel kommt bei diesem Vorgang keine spezifische Bedeutung zu; im Gegenteil; wir werden zeigen, daß während nebliger und grauer Wintertage das Verhältnis $SO_2 : H_2SO_4$ gewöhnlich sehr groß ist, während es in den Monaten Juli und August praktisch Null wird. Die analytischen Bestimmungen der atmosphärischen Verunreinigungen erhalten, wie schon gesagt, besonderen Wert, wenn sie ständig, Tag und Nacht, durchgeführt werden. Diese Tatsache erklärt die große Zahl installierter Autometer, deren Angaben um so wertvoller sind, je selektiver sie arbeiten. So sind z. B. in Californien 100, in den Laboratorien einer Anzahl großer Industriestädte 48, und nur 10 in öffentlichen Laboratorien außerhalb Californiens in Tätigkeit[5].

Im „Centro Provinciale per lo Studio sugli Inquinamenti Atmosferici" in Mailand wurde das Problem der kontinuierlichen Probenahme durch die Konstruktion einiger automatischer Apparate, die später beschrieben werden sollen, gelöst. Diese Apparate gestatten die Probenahme in bestimmten Zeitabständen und in vorherbestimmter Menge. Nach den neuesten Ansichten sollen für das Studium der atmosphärischen Verunreinigungen nur analytische Methoden von allergrößter Empfindlichkeit und Genauigkeit angewendet werden, so daß die Verunreinigungen auch in Konzentrationen von $1 : 10^9$ bestimmt werden können. Dieser Grundsatz ist vom Nationalen Kongreß für atmosphärische Verunreinigungen, Washington 1958, vollauf bestätigt worden.

Alle Bemühungen müssen darauf gerichtet sein,

1. analytische Methoden zur Identifizierung und zur Bestimmung der Luftverunreinigungen in Verdünnungen $1 : 10^9$ auszuarbeiten und zu vervollkommnen;

2. wenig kostspielige Methoden zur kontinuierlichen Bestimmung der Luftverunreinigungen auszuarbeiten;

3. das Verhältnis der Mittelwerte und der Spitzen mittels kontinuierlicher Bestimmungen festzustellen, um die Ursachen der Ausbildung der Spitzen klarstellen zu können.

Für die Deutung der verschiedenen Erscheinungen dürfen die örtlichen meteorologischen und topographischen Umstände nicht außer acht gelassen werden. Die Mikrometeorologie ist wohl in der Lage, die Verteilung der Verunreinigungen in verschiedenen Stadtteilen und in verschiedenem Bodenabstand zu erklären, aber gerade die Erforschung der höheren Schichten der Atmosphäre gibt uns die Möglichkeit, die Beständigkeit, das Anwachsen und das Abnehmen des Smog während der Wintermonate zu verstehen.

Das von mir geleitete Laboratorium hat sich von Beginn an mit dem Studium der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe beschäftigt, einem Gebiet, das in Europa besonders von englischen Forschern sehr eingehend bearbeitet worden ist. Aber das Problem der atmosphärischen Verunreinigungen geht sehr weit über die Bestimmung der schwefligen Säure und des atmosphärischen Staubes hinaus, Bestimmungen, die da und dort seit ungefähr 20 Jahren ausgeführt werden.

Unser Laboratorium verfügt bereits über ein reiches wissenschaftliches Material, das uns gestattet, die Deutung der einzelnen Erscheinungen zu verfolgen, eine Entwicklung, die z. B. von den italienischen Autoren viel zu wenig beachtet wird. Es soll daher im folgenden ein kurzer Überblick über den Stand und die Tendenz der Forschung auf diesem an Problemen so reichen Gebiet gegeben werden.

Der Smog, der durch große Mengen von Verunreinigungen, die miteinander in Wechselwirkung treten, hervorgerufen wird, nimmt in einigen Gebieten, wie in dem von Los Angeles, sehr schwere Formen an, die auf die ungeheuren Mengen photochemischer Reaktionsprodukte, besonders der unverbrannten Anteile der Auspuffgase der Benzinmotoren, der schwefligen Säure und der Oxydantien zurückzuführen sind. Von den Oxydantien, NO_2 und Ozon, stammt das erstere ebenfalls aus den Verbrennungsgasen, während das Ozon durch photochemische Reaktionen gebildet wird, an denen besonders der Luftsauerstoff, die unverbrannten Anteile der Auspuffgase und Zwischenprodukte der Oxydationsprozesse beteiligt sind.

Als letzter Ausweg, im Falle besonders hoher Verunreinigungskonzentrationen, wurde vorgeschlagen, deren Ursachen auszuschalten,

das heißt den Verkehr zu unterbinden oder ganz auszuschalten sowie die Feuerungsanlagen der Industrie und der Wohnhäuser stillzulegen.

Da diese Maßnahmen aber nur sehr schwer durchzuführen sind, wurde vorgeschlagen, die Sachlage in Los Angeles durch Erwärmung der Luft oder durch „Perforierung" der Inversionsschicht zu bessern. Dies wäre theoretisch möglich, wenn es gelänge, die Lufttemperatur unterhalb der Inversionsschicht zu erhöhen oder oberhalb derselben zu verringern. Es ist überflüssig darauf hinzuweisen, welch ungeheure Energien zu diesem Zwecke aufgewendet werden müßten; daß aber solche Vorschläge gemacht werden, zeigt am deutlichsten den Ernst der Lage.

Neiburger[6] hat berechnet, daß zur Zerstörung einer thermischen Inversion im gesamten Becken von Los Angeles oder zur Erzeugung einer Perforation der Inversionsschicht (z. B. von 475 m bis 1050 m, mit einem Temperatursprung von 14,1° auf 22,4°, wie dies im September im Mittel tatsächlich der Fall ist) unter idealen Umständen 330 cal/cm^3 nötig wären. Wollte man also eine Inversion im gesamten Becken von Los Angeles zerstören, müßte man für die in Frage kommenden 4000 km^2 nicht weniger als $1{,}32 \cdot 10^{16}$ cal aufwenden. Dies entspricht der Verbrennungswärme von 1270000 t Heizöl, was der gesamten 12-Tage-Produktion sämtlicher in diesem Gebiete liegender Raffinerien gleichkommt. Diese an sich ungeheuren Zahlen bleiben jedoch nur sehr idealisierte Angaben, da es ja nicht verhindert werden könnte, daß die Ausbildung neuer thermischer Gradienten und horizontaler Strömungen zur Wiederherstellung der thermischen Inversion führt. Die Perforierung der Inversionsschicht im Ausmaße von 1 km^2 würde $3{,}3 \cdot 10^{12}$ Kalorien erfordern, was der Verbrennung von 320 t Heizöl entspräche. Aber auch in diesem Falle besteht, und in noch größerem Maße, die Wahrscheinlichkeit einer raschen Wiederherstellung des Primärzustandes.

Es erhebt sich nun die berechtigte Frage, ob die Verbrennung derartiger Mengen von Heizöl an sich die Lage nicht noch verschlechtern würde. Auch bei einem Schwefelgehalt von nur 1% (der aber praktisch meist viel höher liegt) würden 25400 t Schwefeldioxyd, abgesehen von der enormen Menge Kohlensäure, gebildet werden, die die Atembarkeit der Luft sehr in Frage stellen würden.

Jede Äußerung der modernen menschlichen Tätigkeit hat einen negativen Einfluß auf die Umgebungsbedingungen, sei es durch die Einführung gasförmiger oder fester Verunreinigungen seitens der Industrie und des Verkehrs in die Atmosphäre, sei es durch die Verseuchung mit radioaktiven Isotopen.

Wenn wir von der letztgenannten Art der Verseuchung, die einmal eine überaus tragische Folge der menschlichen Lebensäußerungen dar-

stellen könnte, absehen, dürfen wir nicht vergessen, daß die klimatischen und meteorologischen Bedingungen einem Gleichgewicht von derart ungeheuren Naturkräften entsprechen, das der Mensch zu beeinflussen oder zu beherrschen nie imstande sein wird.

Die von *Neiburger*[6] angestellten Berechnungen über die Möglichkeiten, andere Energiequellen zur Ausschaltung der thermischen Inversion über dem 4000 km^2 umfassenden Gebiet oder zu ihrer Perforation heranzuziehen, behandeln auch die Möglichkeit, zu diesem Zwecke die Sonnenenergie zu verwenden, oder aber die ganze Luftmasse zu verschieben. Keiner dieser Vorschläge kann verwirklicht werden. Die thermische Schichtung ist so stabil, daß keine potentielle Energie zur Verfügung steht, die zur Durchführung der gewünschten Zustandsänderungen verwendet werden könnte. Eine thermische Inversion ist mit einem auf einer Wasseroberfläche schwimmenden Korkfloß zu vergleichen; sie kehrt trotz aller Störungen immer wieder in den Anfangszustand zurück.

Da die Ausbildung des Smog durch den Ablauf sehr intensiver photochemischer Reaktionen charakterisiert ist, wurden sogar Vorschläge gemacht, die Sonnenstrahlung abzuschwächen, um auf diese Weise durch Verminderung der Oxydantien, der Aldehyde und der Polymeren den Smog unter der Schädlichkeitsschwelle zu halten. Vom praktischen Standpunkt müssen alle diesbezüglichen Betrachtungen *Leightons*[7] negativ beurteilt werden. Solange es nicht möglich sein wird, die meteorologische Lage eines Gebietes zu beeinflussen, muß alles Bestreben darauf gerichtet sein, die chemische Natur der Verunreinigungen zu erforschen, um sie besser beherrschen zu können.

Es ist unsere Überzeugung, daß das Problem der Verunreinigung der Atmosphäre in Städten mit gleichen oder ähnlichen geographischen und meteorologischen Bedingungen nur *eine* Lösung finden kann, und diese wird nur eine teilweise Lösung sein können, nämlich die Verminderung der in die Atmosphäre eingeführten Verunreinigungen.

Um wirksame und berechtigte Abwehrmaßnahmen ins Werk setzen zu können, müssen in erster Linie alle auf die Verunreinigung der Atmosphäre bezüglichen Gesichtspunkte genügend klar herausgestellt werden; deshalb sollen im folgenden eine Reihe von Problemen kurz beleuchtet werden, auf die die besondere Aufmerksamkeit des „Centro Studi Provinciale sugli Inquinamenti Atmosferici" gerichtet ist.

Es handelt sich in erster Linie um folgende Probleme:

1. Oxyde des Stickstoffs — unverbrannte Anteile der Motorauspuffgase — Oxydantien;

2. Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure;

3. Die krebserzeugenden mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe im atmosphärischen Staub und im Ruß;

4. Metalle und Metalloide im atmosphärischen Staub;
5. Die Beeinflussung enzymatischer Systeme durch die atmosphärischen Verunreinigungen;
6. Probleme des Fall-out.

Oxyde des Stickstoffs, unverbrannte Anteile der Auspuffgase und Oxydantien

Das ungeheure Anwachsen der Motorisierung in den letzten Jahrzehnten hat durch die von den Kraftfahrzeugen gebildeten Verunreinigungen neue und sehr schwer zu behandelnde Probleme geschaffen.

In den Auspuffgasen finden sich, außer den normalen Verbrennungsprodukten und Aerosolen, wie Kohlenoxyd, schweflige Säure, Ruß, Bleisalze, auch Stickoxyde, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, deren Spaltungsprodukte und Produkte partieller Oxydation, sowie die Zersetzungsprodukte der großen Zahl der heute verwendeten Benzinzusatzstoffe.

Die Natur, die Menge und die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte und der unverbrannten Anteile wechseln je nach der Art der Funktion des Motors, wie aus Tabelle 1 hervorgeht[8]:

Tabelle 1

	Leerlauf	Bei Zunahme der Drehzahl	Bei Sparbetrieb	Bei Abnahme der Drehzahl
Verhältnis Luft:Treibstoff	11:1—12,5:1	11:1—13:1	13:1—15:1	11:1—12,5:1
Drehzahl/min	400—500	400—3000	1000—3000	3000—400
Angesaugte Luft, Kubikfuß/min	6—8	30—35	15—35	6—8
Vakuum im Zylinder (Hg)	16—20	0—7	7—19	20—25
Zusammensetzung der Auspuffgase				
CO (%)	4—6	0—6	1—4	2—4
NO (T. p. M.)	10—50	1000—4000	1000—3000	10—50
Kohlenwasserstoffe (T. p. M.)	500—1000	50—500	200—300	4000—12000
Unverbrannter Anteil des verwendeten Treibstoffes (%)	4—6	2—4	2—4	20—60

Daraus kann man ersehen, daß bei Drehzahlzunahme und bei normaler Drehzahl die Stickoxyde in der größten Konzentration auftreten, während

im Leerlauf und bei Drehzahlabnahme die größten Konzentrationen der unverbrannten Anteile und des Kohlenoxyds festzustellen sind.

Die Stickoxyde und die unverbrannten Anteile sind die wesentlichen Ursachen einer Reihe chemischer und photochemischer Reaktionen, die besonders von *Hagen-Smit*[9] untersucht wurden und denen die hauptsächlichsten Folgen des Smog von Los Angeles zugeschrieben werden, wie die Reizung der Augen, Schädigung der Pflanzen und Verminderung der Sicht infolge Aerosolbildung.

Nach neueren Untersuchungen von *Prager*[10] nimmt auch die schweflige Säure als wesentlicher Reaktionspartner an der Bildung des photochemischen Smog teil.

Um einen besseren Überblick über die verschiedenen Phänomene geben zu können, werden diese im folgenden in drei Gruppen unterteilt, wiewohl diese drei Gruppen in Wirklichkeit ein einziges zusammenhängendes System darstellen. Die gewählte Einteilung ist folgende:

1. Der Einfluß der Stickoxyde auf die Ozonbildung;
2. die Reaktionsfähigkeit des Ozons mit den unverbrannten Anteilen der Treibstoffe unter besonderer Berücksichtigung deren chemischer Struktur;
3. die Produkte der Reaktion zwischen Olefinen und anderen Luftverunreinigungen, die zur Bildung von Substanzen phytotoxischer Natur, von Reizstoffen bzw. von Stoffen geeignet sind, die infolge von Aerosolbildung die Sicht vermindern können.

Die Bestimmung der Stickoxyde in der Luft ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, unter denen die von *Larson*[11], *Magill*[12], *Renzetti*[13], *McKee*[14], *Moore*[15], *Miller*[16], *Cholak* und Mitarb.[17] hervorgehoben seien.

Die kontinuierliche und gleichzeitige Bestimmung von NO und NO_2 sowie die Schätzung des oxydierenden Zustandes und des „Vorläufers" desselben ist in den letzten Jahren von *Rogers*[1] vorgenommen worden, und zwar mittels eines von *Thomas* und Mitarb.[18] konstruierten und später vervollkommneten Autometers. Dieser Apparat ist mit einem Registrierinstrument für vier Anzeigen ausgestattet, das die Ablesungen eines speziellen Kolorimeters mit sieben Meßzellen aufzeichnet. Das NO_2 wird mit der Grießschen Reaktion bestimmt, das NO wird mittels Ozons zu NO_2 oxydiert und dann die Summe der beiden Stickoxyde gemessen; der oxydierende Zustand wird durch Freisetzung von Jod aus einer 20%igen, neutralen Kaliumjodidlösung gemessen. Der sogenannte „Vorläufer" des oxydierenden Zustandes wird gemessen, indem man eine 50-l-Pyrexflasche mit der zu prüfenden Luft füllt, diese mit vier Quecksilberdampflampen bestrahlt und sie dann durch ein mit 20%iger Kaliumjodidlösung beschicktes Absorptionsgefäß schickt.

Die Apparatur von *Rogers* wurde wenige Hundert Meter von einer Autobahn mit sehr starkem Verkehr aufgestellt; die erhaltenen Ergebnisse wurden durch gleichzeitig durchgeführte Infrarotanalysen bestätigt. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Während der Nachtstunden herrscht NO gegenüber NO_2 vor. Während der Tagesstunden und besonders während der Zeit der stärksten Sonnenstrahlung nimmt die Konzentration der Stickoxyde in der Luft ab. Die NO-Kurve hat ein Maximum gegen 8 Uhr, die NO_2-Kurve zwischen 18 und 20 Uhr. Das NO-Minimum liegt zwischen 11 und 14 Uhr und das NO_2-Minimum zwischen 4 und 6 Uhr.

2. Die Gesamtkonzentration der Stickoxyde nimmt während der Mittagsstunden ab; diese Abnahme ist aber nicht meteorologischen Einflüssen zuzuschreiben, sondern ist verursacht durch die Reaktion zwischen den Stickoxyden und organischen Substanzen, die zur Bildung eines Peroxyacylnitrites — RC(=O)OONO — führt. Diese Verbindung wurde von *Scott* und Mitarb.[19] und von *Stephens* und Mitarb.[20] sowohl im Laboratoriumsversuch als Reaktionsprodukt von NO_2 und Kohlenwasserstoffen als auch in der Atmosphäre von Los Angeles nachgewiesen.

3. Während der Dauer des Minimums der Konzentration der Stickoxyde ist die größte Konzentration an Ozon in der Atmosphäre feststellbar.

4. Der sogenannte „Vorläufer" des oxydierenden Zustandes, für dessen Bildung nach *Littmann*[21] den Oxyden des Stickstoffs eine besondere Bedeutung zukommt, ist immer, bei Tag und bei Nacht, in größerer Konzentration vorhanden als der oxydierende Zustand selbst; die Summe der beiden steigt in den Mittagstunden bedeutend an.

Nach *Rogers* haben wir es in diesem System mit folgenden Reaktionen zu tun: NO wird im Wege einer thermischen Reaktion langsam in NO_2 umgewandelt. Diese Umwandlung nimmt, von 1 Teil pro Million ausgehend, ungefähr 100 Stunden in Anspruch:

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2.$$

Unter dem Einfluß der Sonnenstrahlung wird das NO_2 rasch unter Freisetzung von atomarem Sauerstoff reduziert, der mit dem Luftsauerstoff unter Ozonbildung reagiert, der wieder seinerseits das NO zu NO_2 oxydiert:

$$\begin{aligned} NO_2 + h_\nu &\rightarrow NO + O, \\ O + O_2 &\rightarrow O_3, \\ O_3 + NO &\rightarrow NO_2 + O_2. \end{aligned}$$

Nach *Stephens* und Mitarb.[22] ist die Bildung von Ozon mit Hilfe der Stickoxyde an das Vorhandensein ultravioletter Strahlung gebunden; die Gegenwart von Wasserdampf, von Kohlenwasserstoffen und von

Salpetrigsäureanhydrid fördert die Ozonbildung. Die genannten Autoren haben die photochemische Bildung von Ozon in Gegenwart von Stickoxyden infrarot-spektrographisch verfolgt und haben im besonderen die Mindestzeiten gemessen, die zur Bildung von 1 Teil Ozon pro Million und zur Halbierung des vorhandenen NO_2 notwendig sind. Wenn diese Versuche in Gegenwart verschiedener organischer Verbindungen durchgeführt werden, so ergibt sich, daß das Penten-2 die aktivste Substanz ist, da sie die Bildung von 1 Teil Ozon pro Million in 2 Minuten und die Halbierung der NO_2-Konzentration in 7 Minuten hervorruft. Das Penten-2 bewirkt also auch den raschesten, photochemisch bedingten Verbrauch an NO_2.

Stephens hat überdies auch festgestellt, daß die rasche Ozonbildung an gewisse optimale NO_2-Konzentrationen gebunden ist, die zwischen 0,2 und 0,5 Teilen pro Million liegen; dieser Wert entspricht etwa den in der Atmosphäre von Los Angeles für gewöhnlich gefundenen Konzentrationen (das Maximum liegt dagegen bei 1,86 T. p. M.). Die Photolyse des NO_2 verläuft gleichzeitig mit der Ozonbildung, und diese ist sehr viel intensiver, wenn in der Gasmasse eine kleine Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe zugegen ist.

Unter den verschiedenen Hypothesen über die Entstehung des Ozons erwähnen wir auch jene, die eine Reaktion des atomaren Sauerstoffs, der sich bei der NO_2-Photolyse bildet, mit besonders reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffketten annimmt, und zwar unter Bildung freier Radikale:

$$RH + O \rightarrow R^{\cdot} + OH.$$

Das freie Radikal reagiert dann mit molekularem Sauerstoff unter Bildung eines Peroxydradikals:

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}.$$

Dieses reagiert nun seinerseits wieder mit molekularem Sauerstoff unter Bildung eines sauerstoffhaltigen Radikals und Ozon:

$$RO_2^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_1^{\cdot} + O_3.$$

Alle angeführten photochemischen Reaktionen, die mit Ozonbildung verbunden sind, bedürfen einer Bestrahlung mit ganz bestimmten Wellenlängen. *Littmann*[21] hat beobachtet, daß die stärkste Ozonbildung bei Bestrahlung mit Wellenlängen von 2800 bis 3400 Å stattfindet; schaltet man ein Filter ein, das die Wellenlängen bis 3700 Å absorbiert, so bildet sich nur die Hälfte des Ozons, während bei Vorschaltung eines Filters, das bis 5000 Å absorbiert, die Ozonbildung gänzlich unterbunden wird.

Es steht jedoch fest, daß Ozon dauernd in der Atmosphäre gebildet wird, teils durch Photolyse des NO_2, teils durch die Einwirkung atomaren Sauerstoffs auf besonders reaktionsfähige Kohlenwasserstoffradikale.

Die größere oder geringere Reaktionsbereitschaft dieser Kohlenwasserstoffe, die aus dem unverbrannten Anteil der Auspuffgase der Explosionsmotoren stammen, konnte gründlicher untersucht werden, nachdem ihre chemische Konstitution festgelegt worden war. Die Einführung der Gaschromatographie hat wesentlich zur Lösung dieses Problems beigetragen, indem sie den Nachweis, die Trennung und die Bestimmung einer großen Anzahl von Paraffin-, Olefin- und Aromatenabkömmlingen gestattete.

Hurn[23], *Heaton* und *Wentworth*[24], *Stephens* und *Such*[25] haben in den Auspuffgasen die folgenden Verbindungen festgestellt: Methan, Äthen, Acetylen und ähnliche Produkte, wie sie sonst beim Hochtemperatur-Cracking der Benzine erhalten werden; außerdem andere Produkte der Hitzespaltung, wie Propan, die verschiedenen Butene. Die Kohlenwasserstoffe mit mehr als vier Kohlenstoffatomen kommen nur dann vor, wenn sie in den Ausgangsprodukten vorhanden waren. Über die sauerstoffhaltigen Verbindungen ist nicht viel Genaues bekannt, nur die Gegenwart von Formaldehyd konnte festgestellt werden.

Die in den Auspuffgasen vorkommenden Produkte hängen aber auch vom verwendeten Treibstoff und ganz besonders von dem Betriebszustand des Motors ab. Beispielsweise führen wir eine Analyse von Auspuffgasen von *Hurn* und Mitarb.[23] an, deren Werte nicht unwesentlich von den Ergebnissen von *Heaton* und *Wentworth*[24] abweichen.

Tabelle 2. Chromatographische Trennung der aus den Auspuffgasen kondensierten Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoff	%	Kohlenwasserstoff	%
Äthan	7,77	3-Methylpentan	1,97
Äthen	3,26	Cyklopentan	
Acetylen	3,95	Hexan	3,26
Propan	5,35	Hexen-1	0,12
Propen	14,29	2,4-Dimethyl-pentan	0,29
Isobuten	0,69	Methylcyklopentan	1,56
Propandien	0,68	2-Methylhexan	1,12
n-Butan	2,12	Cyklohexan	1,69
Isobuten	3,61	Isooctan	4,18
Buten-1		n-Heptan	
trans-Buten	0,69	Benzol	6,11
cis-Buten	1,45	unbekannt	3,70
Isopentan	3,51	n-Octan	1,81
n-Pentan	3,68	Toluol	8,20
Penten-1	0,53	n-Nonan	0,65
2-Methyl-Buten-1	0,16	Äthylbenzol	2,32
trans-Penten-2	0,43	m-Xylol	6,15
cis-Penten-2	0,19	p-Xylol	
2-Methyl-pentan	2,48	o-Xylol	2,04

Neben zahlreichen Paraffinabkömmlingen und cyklischen Verbindungen finden sich in den Auspuffgasen der Explosionsmotoren mehr als 20% Olefine, die je nach der Kettenlänge und der Lage der Doppelbindung, bzw. in Abhängigkeit von den vorhandenen Seitenketten verschiedene Reaktionsfähigkeit gegenüber Ozon aufweisen, und so mehr oder weniger in der Lage sind, Oxydations- und Spaltprodukte zu bilden.

Die moderne Raffinationstechnik benutzt in großem Ausmaß den thermischen Reforming- und den katalytischen Cracking-Prozeß, um weniger gasförmige Produkte und mehr Benzine hoher Oktanzahl zu erzeugen. Diese Prozesse führen zu einer vermehrten Bildung ungesättigter Ketten und außerdem zu Alkylierungsreaktionen, die zu Verzweigungen der Kohlenwasserstoffketten führen.

Die Sonderqualitäten der Benzine enthalten im Verhältnis zu den normalen Sorten eine größere Menge von Olefinen mit „innerer" Doppelbindung, bzw. von α-Olefinen mit Verzweigungen in β-Stellung, was eine größere Bereitschaft zur Bildung von Oxydations- und Spaltprodukten sowie von Ozoniden zur Folge hat.

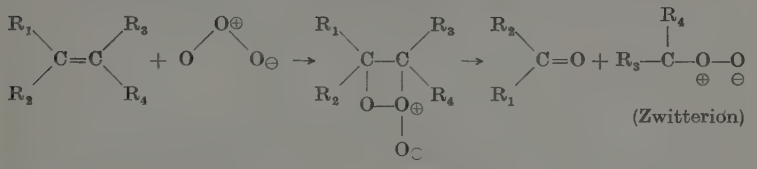
Mader[26] hat mittels der Infrarotspektrophotometrie nachweisen können, daß der Gehalt von Sonderqualitäten von Benzin an Olefinen mit innerer Doppelbindung gegenüber den normalen Sorten um 117,9% höher ist, während ihr Gehalt an α-Olefinen mit Seitenkette in β-Stellung um 73,2% höher ist.

Tabelle 3

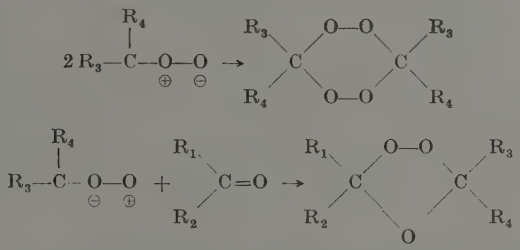
Art des Benzins	ml je 100 ml Benzin		
	α-Olefine	Olefine mit innerer Doppelbindung	α-Olefine mit Seitenketten in β-Stellung
Normalbenzine	3,76	4,99	3,97
	4,36	4,32	2,16
	3,88	3,23	2,46
	2,56	3,72	2,32
Mittelwert	3,64	4,07	2,73
Spezial(Super)benzine	4,31	10,77	6,96
	5,10	8,57	4,11
	2,36	7,76	3,42
	1,83	8,36	4,44
Mittelwert	3,40	8,86	4,73
Abweichung in %	— 6,6	+ 117,9	+ 73,2

Die Olefine der Auspuffgase reagieren mit Ozon nach einem Reaktionsmechanismus, der nach *Scott* und Mitarb.[27] und *Hanst* und Mitarb.[28] mit dem von *Criegee*[29,30] für die Reaktion von Olefinen mit Ozon in einem inerten Medium vorgeschlagenen identisch ist.

Nach *Criegee* lagert sich zunächst ein polarisiertes Molekül an die Kohlenwasserstoffdoppelbindung an; hierauf erfolgt eine Spaltung des Additionsproduktes unter Bildung eines Carbonylderivates (eines Aldehyds oder Ketons), nebst einem Zwitterion, gemäß dem Schema:



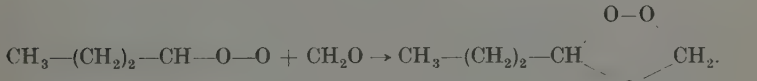
Das Zwitterion spaltet sich in zwei Teile, oder aber es reagiert mit dem Aldehyd bzw. Keton unter Bildung eines Ozonids:



Eine gute Bestätigung dieses Reaktionsschemas kann darin gesehen werden, daß Ozonide mit endständiger Ozonidgruppe aus Olefinen mit innerer Doppelbindung entstehen, wenn in der Reaktionsmischung ein Überschuß von Formaldehyd vorhanden ist.

Läßt man z. B. das Okten-4 mit Ozon in Gegenwart eines Überschusses von Formaldehyd reagieren, so bildet sich das Ozonid des Penten-1 nach folgendem Schema:

$$CH_3{-}(CH_2)_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_2CH_3 \rightarrow CH_3{-}(CH_2)_2{-}CH{-}O{-}O + CH_3(CH_2)_2{-}CHO,$$



Ozonid des Penten-1

Die Zwitterionen mit kurzer Kette sind aber nicht genügend stabil, um Ozonide zu bilden, und können so nach *Hanst* zu dreierlei Zerfallsreaktionen Anlaß geben:

Abspaltung von Wasser und Ketenbildung,
Spaltung in Kohlenmonoxyd und einen Alkohol,
Spaltung in Kohlendioxyd und einen Kohlenwasserstoff

gemäß den folgenden Gleichungen:

$$CH_3—CH—O—O \rightarrow CH_2=C=O + H_2O,$$
$$CH_3—CH—O—O \rightarrow CH_3OH + CO,$$
$$CH_3—CH—O—O \rightarrow CH_4 + CO_2.$$

Diese drei Spaltungsreaktionen konnten praktisch nachgewiesen werden. *Hanst* hat auch die Geschwindigkeit der Olefin-Ozonreaktion untersucht und gefunden[31], daß diese beiden Stoffe genügend schnell, und zwar in molekularem Verhältnis miteinander reagieren. Der Ozonanlagerung an die Doppelbindung folgt die Spaltung des neu gebildeten Produktes unter Bildung eines Aldehyds oder Ketons und eines Zwitterions, das entweder bei weiterer Zersetzung die verschiedensten stabilen Stoffe bilden oder sich mit einer Carbonylfunktion kondensieren und so ein Ozonid bilden kann. Die Geschwindigkeit der Reaktion Olefin-Ozon ist proportional dem Produkt der Konzentrationen der beiden Substanzen, wird aber ganz wesentlich von der Stellung der Doppelbindung beeinflußt, da ja die Olefine mit innerer Doppelbindung viel reaktionsfähiger sind als die Olefine mit endständiger Doppelbindung.

Die Tatsache der größeren Reaktionsfähigkeit der Olefine mit innerer Doppelbindung ist schon von *Mader* und Mitarb.[26] auf Grund interessanter Untersuchungen hervorgehoben worden. Die genannten Autoren führen in 50-l-Flaschen je 0,25 ml verschiedener Kohlenwasserstoffe (wie Heptan, Hepten-1, Hepten-3, 2-Methylbuten) zusammen mit 4 ml Stickoxyden ein und setzen die Mischung durch 2 Stunden dem Sonnenlicht aus. Hierauf werden die gebildeten Aldehyde mit Natriumhydrogensulfit, die Peroxyde mit Peroxydase und Guajaklösung (als H_2O_2), das Ozon mittels des Angriffs auf dünne Gummibänder, die Aerosole durch Messung des Tyndallphänomens bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Art	Verwendete Kohlenwasserstoffe	Aldehyde T. p. M.	Organische Peroxyde, ausgedrückt in g Wasserstoffperoxyd	Ozon	Aerosol
Gesättigte KW	Heptan	5,2	0,2	(1)	nicht aktiv
Olefine	Hepten-1	17,6	1,7	(3)	wenig aktiv
Innere Olefine	Hepten-2	100,6	5,5	(3)	sehr aktiv
	Hepten-3	199,6	5,3	(5)	sehr aktiv
In β-Stellung verzweigt	2-Methyl-Buten-1	97,7	4,3	(5)	sehr aktiv

Aus den angegebenen Werten geht hervor, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Heptan, zur Bildung nur geringer Mengen von Aldehyden und von Spuren von Peroxyden und Ozon Anlaß geben, während keine Aerosole gebildet werden.

Für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe kann man hingegen eine Reihe mit steigender Reaktionsfähigkeit aufstellen (an der Aldehydbildung gemessen), und zwar:

$R—CH_2—CH_2—CH_3$	inaktiv,
$R—CH_2—CH=CH_2$	wenig aktiv,
$R—CH=CH—CH_3$	sehr aktiv,
$R—CH_2—C(=CH_2)CH_3$	sehr aktiv,
$R—CH=CH—CH_2—CH_3$	überaus aktiv.

Ohne Zweifel ist die größere oder geringere Reaktionsfähigkeit der Olefine mit oxydierenden Stoffen durch die Molekülstruktur bedingt, was durch die Messung der Ionisationspotentiale, der Absorptionsspektren im Ultraviolett und im Infrarot, sowie durch die Ramanspektren nachgewiesen werden kann.

Die bisher behandelten Arbeiten beweisen unzweifelhaft das Bestehen einer Beziehung zwischen den Stickoxyden, dem unverbrannten Anteil der Auspuffgase der Explosionsmotoren, der Bildung von Ozon und anderen Oxydantien und den „Vorläufern" des oxydierenden Zustandes.

Über die letzte der genannten Substanzen geben die Untersuchungen *Littmanns*[21] nicht genügend Auskunft, da daraus nur hervorgeht, daß die „Vorläufer" von Aktivkohle absorbiert werden und daß sie bei — 80° nicht kondensiert, jedoch bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (— 183°) kondensiert werden. Die Messungen im Infrarot führen zu sehr unsicheren Schlußfolgerungen.

Es ist jedoch als sichergestellt anzunehmen, daß die im unverbrannten Anteil der Auspuffgase enthaltenen Olefine eine sehr wesentliche Rolle in dem Reaktionszyklus spielen, der zunächst zur Ozonbildung und dann zusammen mit den Stickoxyden zur Bildung von Oxydations- und Kondensationsprodukten führt und, wie später ausgeführt werden wird, auch zur Bildung von Copolymeren mit dem Anhydrid der schwefligen Säure. Die Aktivität der Olefinketten ist aber von der Kettenlänge, der Lage der Doppelbindung und von etwaigen Verzweigungen abhängig.

Einige der erwähnten Kondensationsprodukte sind zur Aerosolbildung befähigt, während andere biologisch wirksam sind und zum Beispiel Augenreizungen und Pflanzenschädigungen hervorrufen.

All das Gesagte ist aber nur im allgemeinen gültig, da von den verschiedenen Autoren wohl die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Olefine bekannter Struktur festgestellt worden sind, soweit dies die Bildung der Oxydantien und der pflanzenschädlichen Stoffe betrifft,

während die tatsächlich während des Smog in der Atmosphäre von Los Angeles vorhandenen Stoffe nicht erkannt wurden, noch es experimentell gelungen ist, Substanzen mit Reizwirkung auf die Augen zu erhalten, indem man von bekannten Stoffen ausging.

Es seien nun kurz die Probleme des photochemischen Smog, der pflanzenschädigenden Stoffe und der Reizstoffe behandelt.

Photochemischer Smog und Aerosole

Aus den Arbeiten von *Prager* und Mitarb.[10] geht hervor, daß an der Bildung des photochemischen Smog Kohlenwasserstoffe, Oxyde des Stickstoffs und schweflige Säure beteiligt sind. Die genannten Autoren haben die Anzahl der gebildeten Aerosolteilchen mit einem Photometer Sinclair Phoenix bestimmt und die Ergebnisse in logarithmischer Skala dargestellt. In erster Linie wurde der Einfluß der schwefligen Säure (2 Teile per Million) auf ein System von 10 T. p. M. verschiedener Kohlenwasserstoffe und 5 T. p. M. NO_2 untersucht. Dieses Gemisch wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 3000 Å bestrahlt und die Beeinflussung der Aerosolbildung durch verschiedene Olefine untersucht. Die von *Prager* erhaltenen Ergebnisse wurden in der folgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

	10 T. p. M. KW 5 T. p. M. NO_2 Zunahme der vom Photometer angezeigten Teilchenzahl	10 T. p. M. KW 5 T. p. M. NO_2 + 2 T. p. M. SO_2 Zunahme der vom Photometer angezeigten Teilchenzahl
Äthen	0,1	2,2
Buten-1	0,05	2,85
Buten-2	0,05	3,0
Isobuten	0,0	—
Penten-1	0,1	3,05
Penten-2	0,0	3,0
3-Methyl-Buten-1	0,1	—
Hexen-1	0,05	3,35
Hexen-2	0,25	3,05
Cis-3-methylpenten	0,2	—
Hepten-3	0,45	3,35
2,4,4-Trimethylpenten-1	3,3	3,3
n-Butan	—	0,1
2-Methylpentan	—	0,0

Die photochemische Reaktion zwischen den Olefinen und NO_2 verläuft sehr schnell unter Bildung von Oxydationsprodukten der Kohlenwasserstoffe, und so erschien es den genannten Autoren besonders wichtig, den Einfluß der schwefligen Säure auf dieses Reaktionssystem zu untersuchen, und zwar so, daß die schweflige Säure zusammen mit den anderen

Gasen zu Beginn der Belichtung in den Reaktionsraum gebracht wurde oder aber erst nach 10, 20 bzw. 30 Minuten. Die erhaltenen Resultate (Abb. 1) zeigen, daß bei Gegenwart schwefliger Säure zu Beginn der Belichtung die Aerosolbildung sofort einsetzt und daß sich bei Abwesenheit schwefliger Säure vorwiegend Oxydationsprodukte bilden, die die Aerosolbildung auf eine geringfügige Menge beschränken.

Nach *Prager* nimmt an der Aerosolbildung ein äußerst labiles Zwischenprodukt teil, das durch Photolyse aus den Olefinen in Gegenwart von NO_2 gebildet und durch die schweflige Säure unter Bildung eines Copolymeren abgefangen wird.

Der Ersatz des NO_2 durch NO hat keine besondere Bedeutung, da der photochemische Reaktionsmechanismus zur raschen Bildung von NO_2 führt. Diese Reaktion gestattet, wenn auch mit einer kleinen Verspätung, die Aerosolbildung im System Penten-2—Schwefligsäureanhydrid—nitrose Dämpfe in genau der gleichen Menge.

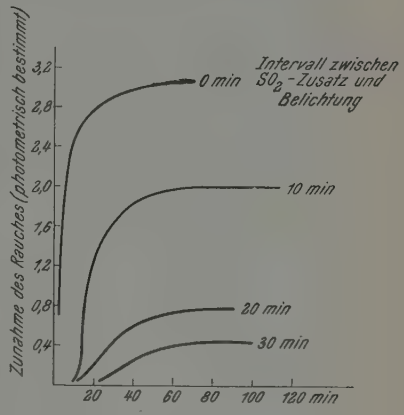


Abb. 1

Aus diesen Versuchsergebnissen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Normale Monoolefine und NO_2 geben auf photochemischem Wege nur ganz geringe Mengen von Aerosolen, mit Ausnahme des 2,4,4-Trimethylpentens, das besonders große Mengen bildet.

2. Die Zugabe schwefliger Säure zu Gemischen von Monoolefinen und NO_2 bewirkt die Bildung großer Mengen von Aerosolen, besonders dann, wenn die schweflige Säure vom Beginn der Photolyse an im Reaktionssystem vorhanden ist. Das Hauptprodukt der Reaktion ist in diesem Falle ein Copolymer neben einem sehr unbeständigen Zwischenprodukt der Olefinoxydation und der schwefligen Säure.

3. Die Gegenwart von NO an Stelle des NO_2 führt ebenfalls zur Aerosolbildung, aber die Reaktion verläuft mit derselben Geschwindigkeit und Intensität erst nach der Umwandlung des NO in NO_2.

4. Die Photolyse der normalen Olefine mit Ozon führt nicht zur Aerosolbildung; diese findet jedoch statt, wenn in das Reaktionssystem NO_2 und SO_2 oder aber Ozon eintreten.

5. Das Hauptprodukt der Reaktion zwischen cyklischen Olefinen und NO_2, in Gegenwart oder in Abwesenheit schwefliger Säure scheint ein Salpetersäureester zu sein.

Diese Schlußfolgerungen, die sich auf Laboratoriumsversuche stützen, haben nur theoretisches Interesse und können keinen Beweis dafür darstellen, was sich in der Atmosphäre von Los Angeles während des Smog tatsächlich abspielt.

Die in der Luft vorhandene Aerosole sind nicht nur durch die Teilchen gegeben, die durch die photochemische Reaktion zwischen Olefinen, nitrosen Dämpfen und schwefliger Säure gebildet werden, sondern sie bestehen auch aus einer großen Anzahl anderer Substanzen; unter diesen sind besonders die Produkte der teilweisen Verbrennung der Schmieröle, die aus dem Bleitetraäthyl stammenden Bleiverbindungen und andere Benzinzusatzstoffe zu erwähnen.

Nach *Hirschler* und Mitarb.[32] schwankt die Menge der in die Luft ausgestoßenen Bleisalze je nach dem Durchmesser und der Zahl der Auspuffrohre und dem Betriebszustand des Motors.

Während des typischen Stadtbetriebes bei verminderter Geschwindigkeit wurden in den Auspuffgasen 20 bis 40% des im verbrauchten Benzin befindlichen Bleis gefunden. Das Blei wird in die Atmosphäre in verschiedenen Verbindungsformen ausgestoßen, z. B. PbClBr, $NH_4Cl \cdot PbClBr$, $2\,NH_4Cl \cdot PbClBr$; wenn im Benzin phosphorhaltige Zusatzstoffe vorliegen, so finden sich ungefähr 20% des mit den Auspuffgasen ausgestoßenen Bleis als $3\,Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbClBr$ vor.

Diese verschiedenen Bleiverbindungen werden als kleinste Teilchen mit den Auspuffgasen in die Atmosphäre gebracht; die Durchmesser dieser Teilchen schwanken zwischen 0,01 μm und mehreren μm. Die Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 1 μm stellen weniger als 5%, die Teilchen mit einem Durchmesser oberhalb 5 μm ungefähr 27 bis 39% der ausgestoßenen Bleimenge dar. Diese Werte schwanken natürlich je nach dem Betriebszustand des Motors.

Die geringen Mengen von Bleiverbindungen in den Auspuffgasen der Motoren, die im Stadtbetrieb mit verminderter Leistung arbeiten, erklären die im Verhältnis zum verbrauchten Benzin geringen, im atmosphärischen Staub vorgefundenen Bleimengen. Dagegen bedingt dieser Betriebszustand die Bildung großer Mengen Kohlenmonoxyd, von unverbrannten oder teilweise verbrannten organischen Substanzen und von Rauch; diese Stoffe nehmen an der Bildung des photochemischen Smog, der pflanzenschädigenden Stoffe und der Stoffe mit Reizwirkung teil. Überdies werden aber auch mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, unter denen sich das 3,4-Benzopyren befindet, ausgestoßen. Diese Verbindung weist eine besondere carcinogene Aktivität auf.

Diese Kohlenwasserstoffe wurden von vielen Autoren in den Auspuffgasen aufgefunden; wir nennen z. B. *Fitton*[33], *Lyons* und *Johnston*[34], *Marterstock* und *Reuter*[35], *Ripperton*[36]. Auf die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden wir später noch zurückkommen.

Pflanzenschädigende Stoffe und Stoffe mit Reizwirkung

Das Problem der pflanzenschädigenden Stoffe und der Stoffe mit Reizwirkung auf die Augen wurde erstmals von *Hagen-Smit* und Mitarb.[37] behandelt. Sie schrieben beide Wirkungen einer einzigen Ursache zu, und zwar den Reaktionsprodukten von Kohlenwasserstoffen mit Ozon. In einer jüngeren Arbeit von *Arnold*, die nach *Darley* und Mitarb.[38] im Druck ist, wird behauptet, daß die erwähnten Wirkungen Stoffen verschiedener Natur zukommen. In der Tat geben das Penten-2 und das Penten-3 mit Ozon nach Belichtung pflanzenschädigende Stoffe mit einer Halbwertszeit von 13 bis 15 Minuten, während die Stoffe mit Reizwirkung auf die Augen, die sich aus den unverbrannten Anteilen der Auspuffgase bilden, ziemlich stabil sind und eine Halbwertszeit von einigen Stunden haben.

In Anbetracht der Tatsache, daß sich unter den reagierenden Stoffen immer Olefine befinden, haben die genannten Autoren eine große Reihe von Versuchen mit verschiedenen Olefinen ausgeführt.

Darley bringt zu diesem Zwecke Gemische von Olefinen und Ozon verschiedener Konzentration mit 14 Tage alten Schößlingen von Phaseolus vulgaris L. in Berührung. Vier Gruppen dieser Pflänzchen wurden in Glaskästen durch 35 bzw. 70 Minuten behandelt. Der Effekt auf die Blätter wurde nach 2 Tagen abgeschätzt und mittels einer Zahl (von 0 bis 10) ausgedrückt, die im Verhältnis zu der geschädigten Blattoberfläche steht.

Zur Beurteilung der Stoffe mit Reizwirkung auf die Augen wurden mit dem Gemisch Freiwillige behandelt, die von chronischen Erkrankungen der Atmungswege und der Augen frei waren. Die Versuchspersonen atmeten gereinigte Luft (Gasmaske mit Aktivkohle) und nur die Augen waren der Wirkung der Reizstoffe ausgesetzt; die Wirkung wurde mit den Zahlen 0 (keine), 1 (mittlere) und 2 (starke) angegeben.

Die Gemische, zu deren Herstellung 16 verschiedene Kohlenwasserstoffe verwendet wurden (darunter ein Diolefin, drei aromatische Verbindungen, der Rest Monoolefine), wurden mit Sonnenlicht bestrahlt. Alle verwendeten Kohlenwasserstoffe waren imstande, pflanzenschädigende Stoffe zu bilden, mit Ausnahme des Propens und des trans-Butens; diese Verbindungen gaben bei der Spaltung Verbindungen mit nur zwei Kohlenstoffatomen. Die anderen bilden wechselnde Mengen pflanzenschädigende Stoffe, am meisten aber jene Verbindungen, die bei der Spaltung Ketten von vier C-Atomen bilden; es wird so bestätigt, was *Hagen-Smit* vorausgesehen hat. Die Dauer der Einwirkung hat natürlich eine große Bedeutung; die größte Wirkung erhält man mit den höchsten Olefin-Ozon-Konzentrationen und langdauernder Bestrahlung.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß eine Methylgruppe in der Seitenkette, in der Nähe der Doppelbindung eines Olefins, großen Einfluß auf die Bildung pflanzenschädigender Stoffe hat. So z. B. erhält man aus Hexen-1 im Gemisch mit Ozon, besonders in größeren Konzentrationen und bei andauernder Belichtung, beträchtliche Mengen pflanzenschädigender Stoffe, während das 2-Methyl-Hexen unter den gleichen Versuchsbedingungen vollkommen inaktiv ist.

Die cis-trans-Isomerie der Olefine hat keinen Einfluß auf den Grad der Schädlichkeit der gebildeten Stoffe für die Pflanzen. Wie schon gesagt, ist es bisher trotz umfangreicher experimenteller Arbeiten nicht gelungen, die Natur der pflanzenschädigenden Stoffe aufzuklären. Anfänglich hat *Darley*[39] die Meinung ausgesprochen, daß die Olefin-Ozon-Kondensationsprodukte oder die Hybridionen, die sich bei der Spaltung der Additionsprodukte bilden, mit den pflanzenschädigenden Stoffen identisch seien; dafür konnte aber kein Beweis erbracht werden. Parallelversuche, bei denen der Olefin-Ozon-Mischung noch Formaldehyd und Schwefligsäureanhydrid zugefügt worden waren, gaben keine bemerkenswerten Resultate.

Hervorzuheben ist aber die Tatsache, daß Acrolein allein, in einer Konzentration von 2 Teilen per Million die gleichen Blattschädigungen hervorruft wie die „oxydierenden" Stoffe.

Das Problem bleibt also bis auf weiteres ungelöst. Noch enttäuschender sind die Ergebnisse der Versuche, die die Augenreizstoffe betreffen: kein Kohlenwasserstoff, der im Gemisch mit Ozon pflanzenschädigende Stoffe liefert, bildet Augenreizstoffe. Diese Mischungen verhalten sich den Augen gegenüber, als ob sie reine Luft wären.

Das Wesen des Smog von Los Angeles muß noch aufgeklärt werden, und zwar nicht nur bezüglich der Stoffe, die an diesem komplizierten chemischen System teilhaben, sondern besonders mit Beziehung auf die sich bildenden Stoffe und ihre chemische Konstitution.

Auf der Grundlage unseres heutigen Wissens muß man wohl zugeben, wie schon im Anfang gesagt wurde, daß ein großer Teil der Chemie der atmosphärischen Verunreinigungen noch in völligem Dunkel liegt.

Diese schematische Darstellung der wichtigsten Untersuchungen über den photochemischen Smog sollte nur einen kurzen Überblick über eines der verwickeltsten Probleme geben, und zwar als Voraussetzung für unsere eigenen Untersuchungen auf diesem Gebiete, über die wir genau berichten werden, sobald wir daraus die Schlußfolgerungen ziehen können.

Die Lage in Mailand kann durchaus nicht mit der von Los Angeles verglichen werden. Sie muß aber sehr aufmerksam verfolgt werden, denn die positiven Umstände, deren wir uns heute noch erfreuen dürfen, können sich im Verlaufe weniger Jahre in negative verwandeln.

Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure

Schon zu Beginn des Jahrhunderts hat *Aitken*[40] darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Nebelbildung in den Industriestädten das Sonnenlicht eine wichtige Rolle spielt, indem es die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure bedingt. Der Vorgang kann leicht im Laboratoriumsexperiment wiederholt werden; setzt man einen Glaskolben, worin sich eine kleine Menge Schwefligsäureanhydrid befindet, der Bestrahlung mit UV-Licht aus, so beobachtet man in kurzer Zeit eine deutliche Nebelbildung.

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist in reiner Luft sehr klein, und zwar unabhängig von der Gegenwart oder Abwesenheit von Salzkeimen, von NO_2, von der variablen Luftfeuchtigkeit, wie *Gerhard* und *Johnstone*[41] nachweisen konnten. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt aber in Gegenwart von Metalloxyden, die als Katalysatoren wirken, erheblich an.

Als Grenzfall kann die Tatsache angeführt werden, daß in den Rauchgasen der elektrischen Schmelzöfen für Gußeisen, Stahl und Eisenlegierungen nie schweflige Säure, wohl aber Schwefelsäure vorgefunden wird.

Nun stellt die Luft in großen Städten immer ein sehr komplexes Reaktionssystem dar und die in Form eines allerfeinsten Pulvers vorhandenen Katalysatoren beschleunigen in beachtlichem Maße die Geschwindigkeit der Oxydation der überdies durch das Licht angeregten SO_2-Moleküle. Nach *Blacet*[42] absorbiert die schweflige Säure im äußersten UV, und zwar eine Energiemenge, die zur Sprengung der Bindungen im Molekül mittels des photochemischen Effektes allein nicht imstande wäre. Das Licht führt aber die Moleküle der schwefligen Säure in einen erregten Zustand über, so daß sie unter Mitwirkung von Luftverunreinigungen mit dem Sauerstoff unter Schwefelsäure- und Ozonbildung reagieren können.

Die photochemische Reaktion spielt sich in folgenden Schritten ab:

$$\begin{aligned} SO_2 + h_\nu &\rightarrow SO_2^*, \\ SO_2^* + O_2 &\rightarrow SO_4, \\ SO_4 + O_2 &\rightarrow SO_3 + O_3, \\ H_2O + SO_3 &\rightarrow H_2SO_4. \end{aligned}$$

Das dabei wirkende Energiequantum ist von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} (*Kornfeld* und *Weegmann*[43]). Vergleicht man diesen Wert mit dem spektralen Absorptionskoeffizienten, der sehr niedrig ist, so kann man begreifen, daß das molekulare Schwefligsäureanhydrid durch viele Stunden in der Atmosphäre bestehen kann, ohne oxydiert zu werden.

Außer durch Metalloxyde wird der Oxydationsprozeß auch durch die Rußteilchen und im allgemeinen durch kleinste Kohleteilchen katalysiert, wie *Blanchard*[44] sowie *Ovchinnikova* und *Davtyan*[45] festgestellt haben.

Lent[46] schätzt die mittlere Lebensdauer des Schwefligsäureanhydrids in der Luft auf ungefähr 8 Stunden. Derselbe Autor berichtet, daß nach russischen Untersuchungen 30% des SO_2 in der Luft in SO_3 verwandelt werden. Wir haben jedoch auf Grund der Monatsmittel unserer Analysen festgestellt, daß der Umsetzungsfaktor von 20 bis 30% nur in den Monaten November bis Februar gilt, während er in den Monaten Juli und August 100% erreicht. Zu diesem Wert gelangt man, indem man das Verhältnis des Schwefels der Summe $SO_2 + SO_3$ zum SO_3-Schwefel bestimmt. Die erhaltenen Resultate drängen die Überzeugung auf, daß die Hauptrolle bei der Umwandlung des SO_2 in SO_3 dem photochemischen Effekt zuzuschreiben ist, auch wenn andere und vielleicht sehr verwickelte Faktoren am Ablauf dieser Erscheinung teilhaben. In Abb. 2 sind die Analysenwerte, die an anderem Orte publiziert werden, graphisch dargestellt.

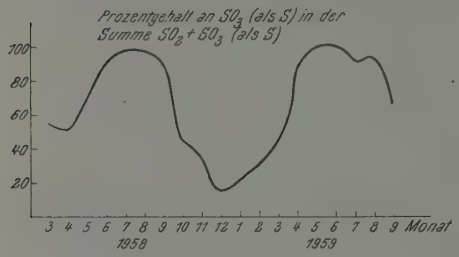


Abb. 2

Mehrkernige aromatische, im atmosphärischen Staub und im Ruß vorhandene Kohlenwasserstoffe mit carcinogener Wirkung

Die atmosphärischen Verunreinigungen und ganz besonders der Kohlenrauch und die Auspuffgase der Dieselmotoren werden in erster Linie, zusammen mit dem Tabakrauch, für die erschreckende Ausbreitung des Lungenkrebses in den letzten Jahrzehnten verantwortlich gemacht.

In diesem Zusammenhang bemerkt *Reding*[47], daß der Lungenkrebs, der am Ende des vergangenen Jahrhunderts praktisch unbekannt war, immer mehr zunimmt, um das Zehn- bis Zwanzigfache allein in den letzten 15 Jahren, um nun zahlenmäßig den ersten Platz unter allen Tumorerkrankungen des Menschen einzunehmen. In allen Industrieländern geht das Anwachsen des Krebses der Atmungsorgane in gleichem Ausmaße vor sich.

Die Internationale Gesellschaft für Nahrungs- und Vitalstoffforschung hat sich gelegentlich des Kongresses in Konstanz und in Zürich im Oktober 1959 an die Regierungen der verschiedenen Länder, an die UNO, W. H. A., F. A. O., U. N. E. S. C. O., die europäische Atomenergiekommission und die Europawirtschaftskommission mit der Bitte gewendet, die „toxische Situation", der die Bevölkerung in den dichtbesiedelten Industriegebieten ausgesetzt ist, in allen Einzelheiten zu

untersuchen. Ganz besonders müssen in diesem Zusammenhang die Auspuffgase der Dieselmotoren in Betracht gezogen werden, die zu den wichtigsten Quellen der carcinogenen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. des 3,4-Benzopyrens, gehören; hierzu müssen noch die Bleiverbindungen, das Kohlenoxyd, das überaus giftige Bleitetraäthyl und seine Zersetzungsprodukte gezählt werden. Die letzteren sind mittelbar krebserzeugend und häufen sich im Lungen- und Knochengewebe an. Weiters wird im genannten Appell gefordert, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe einem genauen Studium unterworfen werden mögen, nicht nur weil sie mittels photochemischer Reaktionen Ozonide der Olefine bilden, sondern besonders wegen ihrer negativen Wirkung auf die enzymatischen Reduktionsprozesse in der Zelle. Gerade diese Stoffe sind es, die für die Bildung des Nebels in den großen Städten und in den Industriegebieten verantwortlich sind. In dem genannten Appell wird auch hervorgehoben, daß die carcinogenen Kohlenwasserstoffe nicht nur in den Auspuffgasen und in der Atmosphäre der Städte gefunden und bestimmt worden sind, sondern auch im Gewebe der Lungen junger Stadtbewohner.

Im zweiten Sammelband der Arbeiten des „Centro Provinciale per lo Studio degli Inquinamenti Atmosferici" haben wir die Arbeiten von *Stocks* und *Campbell* zitiert[48], die statistisch festgestellt haben, daß die Häufigkeit des Lungenkrebses in Liverpool und Umgebung im selben Verhältnis wie die Konzentration des 3,4-Benzopyrens in diesen Gebieten zunimmt. Aus den Untersuchungen dieser Autoren geht auch hervor, daß der Tabakrauch, speziell der Zigarettenrauch in der Pathogenese des Krebses der Atmungsorgane eine spezifische Rolle spielt, die sich dem Faktor „Stadt" überlagert.

Zu denselben Schlußfolgerungen gelangen auch andere, wie z. B. *Reding*[47], der die folgenden Zahlen für die Häufigkeit des Lungenkrebses je 100000 Einwohner in größeren Städten, in Provinzstädten und in kleinen Wohnaggregaten angibt:

Dänemark	Kopenhagen	30
	Provinzstädte	12
	Ländliche Bezirke	10
Belgien	Große Stadtaggregate	12,29
	Städte mit ungefähr 30000 Einwohnern	6,57
	Städte mit 5000 bis 30000 Einwohnern	5,27
	Orte mit weniger als 5000 Einwohnern	3,29

Wie kann man übrigens diese Umgebungsfaktoren unterschätzen, wenn man die graphischen Darstellungen *Hammonds*[49] über die Jahre 1900 bis 1954 betrachtet, die zeigen, daß ein vollkommener Parallelismus zwischen der Zunahme der Asphaltstraßen, des Treibstoffverbrauchs, des Zigarettenkonsums, der Brennstoffe und der in Verkehr genommenen Motorfahrzeuge besteht?

Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß der Lungenkrebs bevorzugt starke Zigarettenraucher befällt, und mit der Tatsache, daß ein statistischer Zusammenhang zwischen dem Tabakverbrauch pro Kopf und der Häufigkeit des Lungenkrebses besteht, haben viele die Natur der im Rauch und im Teer der Zigaretten vorkommenden Stoffe untersucht.

Cooper und Mitarb.[50] haben mit einer besonderen Apparatur 500 Zigaretten unter normalen Bedingungen „geraucht" und im erhaltenen Teer folgende mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe festgestellt:

Tabelle 6

Fluoranthen	Spuren
Phenanthren	Spuren
Anthanthren	Spuren
Acenaphthylen	20,58 μg
Anthracen	48,08 μg
Pyren	55,08 μg
3,4-Benzopyren	4,08 μg
1,12-Benzoperylen	0,58 μg

Nach den jüngsten Untersuchungen von *Lyons*[51] muß zu diesen noch das 1,2,3,4-Benzopyren (1,6 μg je 100 Zigaretten von 1,1 g mittlerem Gewicht) hinzugefügt werden, das nach *Bachmann* und Mitarb.[52] sowie *Cook* und *Kennaway*[53] eine krebserzeugende Substanz hoher Aktivität ist.

Cooper und *Lindsay*[54] haben ihre Untersuchungen auch auf die Verbrennungsprodukte des Zigarettenpapiers ausgedehnt und dabei Anthracen, Pyren, 3,4-Benzopyren, Fluoranthen, Anthanthren, Acenaphthylen, Phenanthren, 1,12-Benzperylen und Alkylpyrene nachweisen können. In einer folgenden Untersuchung haben *Cooper* und Mitarb.[55] im Rauch von 210 g Zigarettenpapier folgende Mengen von Kohlenwasserstoffen bestimmen können:

Tabelle 7

Acenaphthylen	24 μg
Anthracen	12,6 μg
Phenanthren	49,1 μg
Pyren	49,5 μg
Fluoranthen	49,1 μg
3,4-Benzopyren	11,7 μg
1,12-Benzperylen	6,5 μg

Wie schon früher gesagt wurde, wirken die teerigen Bestandteile, die mit dem Zigarettenrauch eingeatmet werden, als Lösungsmittel für die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe und bewirken so eine bessere Benetzung der Schleimhäute. Bezüglich der teerigen Bestandteile hat *Seelkopf*[56] eine interessante Berechnung aufgestellt. Nach seinen Beobachtungen erzeugen die Zigaretten während der Verbrennung 5 bis

10% ihres Gewichtes an teerigen Stoffen, so daß unter der Annahme, daß 98% des Teeres in den Lungen zurückgehalten werden (*Schmähl* und Mitarb.[57]), ein mittlerer Raucher, der 10 Zigaretten pro Tag raucht, im Verlaufe von 20 Jahren 3 bis 5 kg Teer aus dem Zigarettenrauch in seine Lunge aufnimmt.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, welche Bedeutung das Rauchen und der „Städtefaktor" für die Ausbreitung des Lungenkrebses haben.

Hier muß noch hinzugefügt werden, daß die Tabake, besonders die Virginiatabake, nicht zu vernachlässigende Mengen von Arsen enthalten, und zwar liegen die Werte, in Arsenigsäureanhydrid ausgedrückt, nach *Wieske*[58] zwischen 1,5 und 68 μg/g. Das Arsen gelangt mit dem Rauch in die Lungen und addiert seine krebserzeugende Wirkung zu der der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe des atmosphärischen Staubes und des Tabakteers.

Aber in unsere Lungen gelangt nicht nur die durch Rauch verunreinigte Luft, sondern auch schweflige Säure, Schwefelsäure, Kohlenoxyd, Stickoxyde, Ammoniak, Aldehyde; eine große Anzahl von Produkten der unvollständigen Verbrennung der Olefine; Oxydations- und andere Spaltprodukte der Olefine; Epoxyde; Copolymere der schwefligen Säure und eine große Anzahl von Stoffen, die die Chemiker noch nicht identifizieren konnten. Unsere spektrographischen Analysen haben im Mailänder Staub eine ganze Reihe von Elementen festgestellt, wie As, Pb, Cu, Fe, Ag, Ni, Co, Mn, Zn, B, Ti, Sr, Sn, Cr, Al, V, Ca, Mg, Si, Na, K. Zu diesen Elementen müssen noch jene hinzugefügt werden, die aus der industriellen Tätigkeit stammen und vorzugsweise nur in deren Nähe gefunden werden.

Es kann nicht bezweifelt werden, daß die hygienischen Verhältnisse der großen Städte fortschreitend schlechter werden; wenn die medizinische Wissenschaft und die Chemotherapie nicht immer neue Verteidigungsmittel zur Verfügung stellten, könnten wir nur schwerlich die progressive Zunahme des mittleren Lebensalters in den großen Städten feststellen.

Wenn wir den Zustand der Mailänder Atmosphäre näher betrachten, müssen wir zugeben, daß in unsere Luftwege nennenswerte Mengen krebserzeugender Kohlenwasserstoffe eingeführt werden. Es ist zwar richtig, daß die Rußteilchen gewisse, sehr kleine Dimensionen nicht überschreiten dürfen, wenn sie die Schleimhäute der Lungen erreichen sollen, denn die größeren Teilchen werden in den oberen Luftwegen zurückgehalten; diese kleinsten Teilchen geben aber auch die Kohlenwasserstoffe nicht sehr leicht ab, und wenn sie abgegeben werden, so stellen sich eine große Zahl physikalischer, chemischer und biochemischer Faktoren ihrer krebserzeugenden Wirkung entgegen.

Unsere jüngsten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Bestimmung des Gehaltes an 3,4-Benzopyren im atmosphärischen Staub, in Funktion der Teilchengröße.

Unter den Faktoren, die in der Richtung einer Verminderung der Menge der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wirken oder deren Konstitution während der Absorption verändern, seien erwähnt:

1. Viele physikalische und chemische Agenzien zerstören das 3,4-Benzopyren und andere mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe; hierher gehören vor allem die ultravioletten Strahlen und viele organische und anorganische Verunreinigungen. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß eine künstliche Atmosphäre, die Smog, Hexen und Ozon in Prozentsätzen der Atmosphäre von Los Angeles enthält, die Konzentration von 3,4-Benzopyren innerhalb von 4 Stunden auf 55% herabsetzt, während die anderen Kohlenwasserstoffe im Ausmaß von 0 bis 88% zerstört werden (*Kotin* und Mitarb.[59]).

2. Die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden von den Rußteilchen sehr intensiv absorbiert, so daß zu ihrer quantitativen Extraktion überaus wirksame Extraktionsmittel angewendet werden müssen. Gegenwärtig wissen wir noch nicht, welche Menge an Kohlenwasserstoffen von den Rußteilchen an die Schleimhäute abgegeben wird.

3. Die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die mit dem Lungenepithel in Berührung kommen, sind dem Angriff verschiedener enzymatischer Systeme ausgesetzt, die sie entweder in Stoffe mit geringer krebserzeugender Wirkung umwandeln oder sie einfach unschädlich machen.

Hier einige Tatsachen, die diese Behauptungen stützen. Nach Untersuchungen von *Weigert* und *Mottram*[60] führt homogenisierte Rattenleber das 3,4-Benzopyren in 8-Hydroxy-3,4-Benzopyren und in 8-Methyl-3,4-Benzopyren über. Jenes besitzt nach *Cook* und *Schoental*[61] eine geringere krebsfördernde Wirkung als die Ausgangssubstanz.

Das 3,4-Benzopyren, auf die Haut von Ratten in Öllösung aufgetragen, hat die Fähigkeit, die Katalaseaktivität der betreffenden Hautzone zu vermindern[62]; in anderen Fällen kann es aber durch die Enzyme des Gewebes, mit dem es in Kontakt kommt, metabolisiert werden. *Reggiani*, *Dansi* und *Morelli*[63] haben Ratten intravenös 3,4-Benzopyren eingespritzt und haben aus der neutralen Leberfraktion der Leberextrakte einen fluoreszierenden Anteil isoliert, dessen Konstitution nicht festgestellt werden konnte. Das UV-Spektrum ist aber vollständig verschieden von dem der injizierten Substanz und ähnelt sehr dem der 3,4-Benzopyrenyl-5-carbamido-essigsäure und dem des verwandten 3,4-Benzopyrenyl-5-carbamido-serumalbumins, Substanzen, die von *Creech* und *Jones*[64] isoliert wurden.

In der Folge haben *Dansi* und Mitarb.[65] gezeigt, daß sich das 3,4-Benzopyren im Gemisch mit steriler homogenisierter Leber im Brutschrank in eine Verbindung verwandelt, die von derselben Art ist wie die vorher angegebene und die mit dem 8-Hydroxy-3,4-Benzopyren und

den Metaboliten F_1 und F_2, die von *Weigert* und *Mottram*[60] erhalten wurden, nicht identisch ist.

Mit Beziehung auf die oxydativen Umwandlungen des 3,4-Benzopyrens sei daran erinnert, daß *Pihar*[66] mit dem Warburgschen Apparat festgestellt hat, daß kleinste Mengen von Cytochrom C ($3—7 \cdot 10^{-7}$) oder von Cytochrom-C-Peroxydase in Gegenwart reduzierender Substanzen das 3,4-Benzopyren in 5,8- und in 5,10-Benzopyrenchinon umwandeln. Dieselben Verbindungen können aus dem lebenden Organismus isoliert werden, so daß es nicht unwahrscheinlich ist, daß die Cytochrom-Oxydasen unmittelbar an der Inaktivierung des 3,4-Benzopyrens teilnehmen.

Garzia und *Dansi* haben beobachtet, daß der Oxydationsprozeß in Gegenwart von Cystein unter Bildung eines oder mehrerer Chinonderivate und eines sehr unbeständigen Phenols verläuft, aber das Studium der Kinetik der Sauerstoffaufnahme, sei es durch den Kohlenwasserstoff, sei es durch das Cystein, hat ergeben, daß diese sehr unregelmäßig ist und so die Vermutung nahelegt, daß wir es hier mit einem sehr komplizierten Oxydationsmechanismus zu tun haben[67].

Überaus merkwürdig ist die Tatsache, daß sich enzymatische Systeme sehr verschieden gegen mehrere gleichzeitig anwesende krebsbildende Substanzen verhalten. Das 3-Methylcholanthren oder das Pyren sind z. B. nach *Miller* und Mitarb.[68] in der Lage, der krebserzeugenden Wirkung des Dimethylaminoazobenzols entgegenzuwirken.

Wir kennen einerseits sehr viele natürliche Prozesse, die den tierischen Körper gegen den Angriff von Molekülen, die Neoplasmen hervorrufen können, schützen, während anderseits die biochemischen Prozesse, die eine normale Zelle in eine Krebszelle verwandeln, noch immer keine Erklärung gefunden haben. Wir können gegenwärtig nur feststellen, daß ein Parallelismus zwischen dem hygienischen Umweltsfaktor und der Zunahme der Krebsfälle besteht.

Notgedrungen müssen wir in den eingeatmeten Luftverunreinigungen, in der unendlichen Zahl der Zusätze zu unseren Lebensmitteln, in den unwissentlich in unseren Körper eingeführten Radioisotopen die Feinde unserer Gesundheit sehen, besonders da viele dieser Stoffe imstande sind, Neoplasmen zu bilden oder ihre Bildung zu fördern. Es ist also eine besondere Pflicht aller Behörden, denen die Überwachung der Volksgesundheit obliegt, in erster Linie die verschiedenen möglichen Quellen der Verunreinigung der Luft und der Lebensmittel zu bekämpfen.

Peacock[69] bemerkt ganz richtig, daß der Krebs unter vielen Gesichtspunkten sehr vielen anderen Krankheiten gleichkommt. Es können geeignete Vorkehrungen getroffen werden und eine wirksame Prophylaxe ist durchführbar. Zu diesem Zwecke schlägt der Autor eine intensive Werbung mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln vor, die folgende Ziele erreichen soll:

1. Ausschaltung aller Ursachen, die die Krebsbildung fördern oder hervorrufen;

2. Frühdiagnose;

3. rechtzeitige Anwendung therapeutischer Mittel.

Unter diesen drei Punkten hat besonders der erste eine fundamentale Bedeutung: die vollkommene Ausschaltung aller Ursachen. Da allgemein zugegeben wird, daß außer dem Tabakrauch auch die atmosphärischen Verunreinigungen, hervorgerufen durch die Beheizung der Wohnräume, durch die Verkehrsmittel und die Industrie, einen alles eher als zu vernachlässigenden Anteil an der Verbreitung des Krebses der Atmungsorgane haben, haben wir im „Centro Provinciale per lo Studio sugli Inquinamenti Atmosferici" Untersuchungen vorgenommen, um die Situation in Mailand klarzustellen. Diese Untersuchungen beschränkten sich zunächst nur auf das 3,4-Benzopyren und wurden in der Folge auch auf andere mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe ausgedehnt.

Unsere analytischen Bestimmungen beziehen sich auf vier verschiedene Ausgangsmaterialien:

1. Atmosphärischer Staub, der täglich morgens, mittags und abends mittels eines Apparates „Staplex" aus der Atmosphäre entnommen wird. Die Proben werden dekadenweise zusammengefaßt und analysiert. Jede Serie entspricht ungefähr 100 bis 150 m^3 Luft, die genau gemessen sind.

2. Atmosphärischer Staub, der im Verlauf von 24 Stunden auf den Filterbändern unseres Apparates zur kontinuierlichen Bestimmung der Radioaktivität gesammelt wird; er entspricht ungefähr 600 m^3 Luft, deren Volumen genau gemessen wird.

3. Atmosphärischer Staub, von den Nylonfiltern von Klimaanlagen stammend.

4. In Rauchkanälen abgelagerter Ruß bzw. Ruß, der aus dem Rauch beim Verlassen der Schornsteine filtriert wird.

Bei den Mustern der Reihe 1 haben wir uns wegen der geringen Menge des Materials auf die Bestimmung des 3,4-Benzopyrens beschränkt. Bei den übrigen Reihen steht mehr Material zur Verfügung, und deshalb konnte die Bestimmung auch auf andere Kohlenwasserstoffe ausgedehnt werden. Zu diesem Zwecke wurde mit Aceton extrahiert, dieses abgedampft und der Rückstand dreimal mit reinstem Cyklohexan aufgenommen, um alle Acetonspuren zu entfernen, da diese bei den folgenden spektrophotometrischen Messungen stören. In vielen Fällen wurde der Staub bzw. der Ruß direkt mit Cyklohexan extrahiert (s. z. B. [70]).

Die Lösung in Cyklohexan wurde über eine Säule von Aluminiumoxyd nach *Brockmann*, das mit Wasser in geeigneter Weise entaktiviert worden war, chromatographiert, die Säule mit Cyklohexan und später mit einem Gemisch Cyklohexan—Benzol 9 : 1 fraktioniert eluiert. Die einzelnen Fraktionen werden spektrophotometrisch ausgemessen und nach Bedarf

die konzentrierten Fraktionen weiterhin papierchromatographisch getrennt. Hierzu verwendeten wir Papier von Schleicher & Schüll, Nr. 2043 b, als Entwickler 83%ige (Gew.-%) Ameisensäure an Stelle von Essigsäure, wie von *Thomas*[71] vorgeschlagen, bzw. von Methanol- und Wassergemischen, wie von *Reuter*[72], *Johne*[73], *Wieland*[74] und *Pietsch*[75] angegeben. Nur mit 83%iger Ameisensäure gelingt es, die Banden des 3,4-Benzopyrens und des 1,12-Benzperylens vollkommen zu trennen, während man mit den anderen in der Literatur angegebenen Lösungsmitteln eine einzige, sehr breite und sehr diffuse Bande erhält. Mit Ameisensäure erhält man dagegen die Überlagerung der Banden des Anthracens, des Pyrens und des Fluoranthens; diese drei Kohlenwasserstoffe können aber sehr leicht getrennt werden, indem man sie aus dem Papier extrahiert und neuerdings mit einem selektiven Lösungsmittel chromatographiert oder, viel vorteilhafter, sie im Gemisch direkt spektrophotometrisch bestimmt. Dies ist möglich, da diese drei Substanzen genügend deutlich distanzierte Absorptionsspitzen besitzen. Auch die anderen Kohlenwasserstoffe wurden nach Extraktion mit Aceton und dessen Verdrängung durch Cyklohexan spektrophotometrisch bestimmt.

Für das Studium der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe haben wir außer dem uns seinerzeit von der Firma Hoffmann-La Roche zur Verfügung gestellten 3,4-Benzopyren noch über andere reine Produkte verfügen können: Anthracen, Fluoranthen, Acenaphthylen und Pyren, das uns freundlicherweise von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg überlassen wurde, Coronen, das wir Prof. Dr. *J. L. Burn* verdanken, 1,2-Benzopyren und 1,2-Benzoperylen, das uns von Dr. *B. T. Commins* zur Verfügung gestellt worden ist.

Von allen verfügbaren Substanzen haben wir die Absorptionskurven sowohl im Sichtbaren als auch im Ultravioletten aufgenommen, die Fluoreszenzfarbe bestimmt, die Wanderung auf dem Papierchromatogramm beobachtet, und zwar sowohl der einzelnen Substanzen allein als auch in Gemischen, und endlich einige Farbreaktionen studiert, über die wir später berichten werden.

In Tabelle 8 seien einige Bestimmungen von Kohlenwasserstoffen angeführt, die sich auf den Staub beziehen, der auf den Filterbändern des Apparates zur Bestimmung der Radioaktivität an Tagen mit besonders ausgeprägtem Smog gesammelt wurde.

Wie schon erwähnt, haben wir auch den Ruß aus Schornsteinen von Kohlen- oder Erdölfeuerungen untersucht. Zu unserer großen Überraschung haben wir feststellen müssen, daß das 3,4-Benzopyren, das im Kohlenruß in verschiedener Menge immer vorhanden ist, in den Erdölrußen fehlt. Auch im Ruß, der am Schornsteinende direkt mit dem Staplexapparat aufgefangen wurde, um einen längeren Kontakt mit den im Erdöl immer vorhandenen Vanadiumverbindungen zu vermeiden,

ist bei sofortiger Ausführung der Analyse dieser Kohlenwasserstoff nicht gefunden worden. Ebenfalls abwesend war in diesen Fällen das 1,12-Benzoperylen, während immer das Coronen, das Fluoranthen, das Pyren und das Anthracen bestimmt werden konnten.

Tabelle 8

Kohlenwasserstoff	Nr. 1 22./23. Dezember 1958	Nr. 2 26./27. Januar 1959	Nr. 3 30./31. Januar 1959	Nr. 4 19./20. Februar 1959
	μg des Kohlenwasserstoffes je 100 m³ Luft			
Anthracen	10,5	22,5	55,9	18,3
Pyren	1,4	6,68	11,7	nicht gef.
1,2-Benzanthracen	17,2	34,4	29,0	20,5
Fluoranthen	30,8	184,8	55,0	22,2
3,4-Benzopyren	37,45	60,9	52,7	8,2
1,12-Benzoperylen	32,35	51,1	66,3	10,6
Coronen	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren

Das 3,4-Benzopyren fehlt aber nie in den hochsiedenden Fraktionen des Erdöls, wie *Tye* und Mitarb.[76] nachweisen konnten (sie fanden in 1400 g der Rückstände vom katalytischen Cracking 12 mg 3,4-Benzopyren).

Die Verbrennung des feinverteilten und gut mit Luft gemischten Heizöls läßt keine unverbrannten Anteile zurück, während bei der Verbrennung der Kohle in der ersten Phase zuerst ein echter Destillationsprozeß stattfindet, der zusammen mit dem Ruß eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen in Freiheit setzt, und zwar in um so größerem Maße, je größer der Gehalt an flüchtigen Stoffen in der Kohle ist.

Unter den dargestellten Gesichtspunkten können wir keine Vergleiche zwischen dem heutigen Zustand der Mailänder Atmosphäre und dem vor einigen Jahrzehnten anstellen, da es kein zuverlässiges statistisches Material über den Verbrauch fester und flüssiger Brennstoffe gibt. Man kann nur sagen, daß die Ausbreitung der Ölheizung ohne Zweifel die Gesamtsituation verschlechtert hat, soweit es sich um die Bildung von schwefliger Säure handelt. Unsere Heizöle stammen aus der Raffination von Rohölen des nahen Orients, die 3 bis 4% Schwefel enthalten.

Eine andere Tatsache ist noch von allergrößter Bedeutung, und zwar die Motorisierung. Im letzten Jahrzehnt hat sich die Zahl der Motorfahrzeuge mehr als verdoppelt und es werden deshalb ungeheure Mengen unverbrannter Kohlenwasserstoffe mit den Auspuffgasen in die Stadtatmosphäre gebracht, und mit ihnen auch die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe. In den Dieselmotoren verursachen die hohen Temperaturen und Drucke einen richtigen Cracking-Prozeß mit Ringbildung und Vielringbildung, und als Grenzfall mit Graphitbildung.

Die Metalle und Metalloide im atmosphärischen Staub

Schon vor einem Jahre haben *Pavelka* und *Manci*[77] über den Gehalt an Blei, Zink, Kupfer und Eisen in dem im Gebiete von Mailand abgesetzten Staub berichtet, und im dritten Band der Berichte unseres Institutes liegt eine umfangreiche Untersuchung über die anorganischen Bestandteile des atmosphärischen Staubes vor.

Unter den vorhandenen Metallen verdienen ganz besonderes Interesse das Blei und das Arsen. Die Gegenwart von Blei im Staub einer Stadt mit dichtem Verkehr erscheint ganz natürlich, wenn man bedenkt, wie ungeheuer der Treibstoffverbrauch ist; dem Treibstoff wird zur Erhöhung der Oktanzahl immer eine gewisse Menge Bleitetraäthyl zugesetzt. Von dieser Verbindung enthalten in Mailand die normalen Benzine 0,18 bis 0,51 ml/l, die Superbenzine 0,49 bis 0,63 ml/l.

Die Herkunft des Arsens ist weniger eindeutig, da es teils aus verschiedenen Brennstoffen, teils aus der industriellen Tätigkeit herstammen kann. In der folgenden Tabelle 9 sind die Mittelwerte des Blei- und des Arsengehaltes eines Kubikmeters Luft angegeben.

Tabelle 9

	Arsen μg je m^3 Luft	Blei μg je m^3 Luft
November 1958	1,43	3,23
Dezember 1958	1,75	4,10
Januar 1959	0,72	3,66
Februar 1959	2,00	3,73
März 1959	1,31	4,46
April 1959	1,79	1,97
Mai 1959	0,35	1,37
Juni 1959	0,25	0,57
Juli 1959	0,47	2,06
August 1959	0,78	0,89
September 1959	0,93	2,60
Oktober 1959	1,51	2,30
November 1959	57,1	1,05
Dezember 1959	123,7	2,49

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, gibt es keinen direkten Zusammenhang zwischen den Konzentrationen des Bleis und des Arsens; da die Quellen der beiden Stoffe verschieden sind, können die quantitativen Resultate nicht miteinander verglichen werden. Wir können gegenwärtig nur feststellen, daß das Arsen in der Luft in nicht zu vernachlässigendem Maße, besonders in den Wintermonaten, vorhanden ist.

Der Einfluß der Verunreinigungen der Atmosphäre auf enzymatische Systeme

In den letzten Jahren wurde die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf die Störung enzymatischer Systeme durch die Verunreinigungen der Luft gelenkt.

Bersin[78] hat auf dem Kongreß der Internationalen Gesellschaft für Nahrungs- und Vitalstoff-Forschung 1958 in Essen einen Bericht über alte und neue Probleme mit besonderer Berücksichtigung der Auspuffgase gegeben, wobei der Bleigehalt, das Kohlenmonoxyd und das 3,4-Benzopyren wegen ihrer Wirkung auf die verschiedenen Enzyme hervorgehoben wurden.

Die beiden erstgenannten Stoffe zeichnen sich durch einen besonders breiten Wirkungsbereich aus. Das Kohlenoxyd wirkt auf alle Enzyme ein, die mit der Atemfunktion zu tun haben (Atmungsfermente nach *Warburg*): auf das Hämoglobin, auf die Cytochromoxydase, auf die Cytochrom-C-peroxydase, auf die Katalase, auf den Abbau der aromatischen Verbindungen, auf die Bildung des Porphyrins, auf den Purinstoffwechsel usw.

Das Blei, das die unteren Atmungsorgane in Form eines Aerosols erreicht, zeigt nach *Baier*[79] in vitro einen deutlichen Hemmungseffekt auf die oxydative Decarboxylierung der Brenztraubensäure mit Blockierung der Brenztraubensäure-Oxydase, und vermindert die Aktivität des Coenzyms A in Beziehung auf die Abgabe von Acetylradikalen, die von der Esterase zur Acetylierung des Cholins benötigt werden.

Überdies wird die Synthese des Acetylcholins infolge Blockierung der Thiolgruppen durch die Bleiionen verlangsamt, wobei Bleimercaptide gebildet werden:

$$2\ \text{Co-A—SH} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb(S—CoA)}_2 + 2\ \text{H}^+.$$

Wir erinnern daran, daß die Synthese des Acetylcholins von einem Enzym auf der Basis Essigsäure, Cholin und Coenzym A, durchgeführt wird *(Lipmann*[80]*)*. Der Prozeß wird durch einige gekoppelte Reaktionen bestimmt, an denen auch das Adenosintriphosphat (ATP) und das Acetylphosphat teilnehmen. Nun kann sich das ATP in genügender Menge nur dann bilden, wenn die eisenhaltigen Enzyme der inneren Atmung voll wirksam sind. Wenn deren Wirksamkeit durch die Gegenwart von Kohlenoxyd herabgesetzt ist, geht auch die Bildung von ATP zurück und damit auch die Aktivität des Co-A.

Das Blei wirkt auch für viele andere enzymatische Systeme, die für eine Unzahl von Synthesen nötig sind, als Inhibitor, so z. B. für die Phosphatase der Nieren[81], für die Synthese der Thymonucleinsäuren[82,83], die Synthese des Actomyosins[84,85,86] und des Phosphokreatins[87].

Wenn das Eisen im Protoporphyrin durch Blei ersetzt wird (das Protoporphyrin ist allen bedeutenderen Atmungsproteinen der verschiedenen Tiergattungen gemeinsam), wird die Atmungsfunktion aufgehoben. Wenn man bedenkt,

daß ein großer Teil der Enzyme ihre Aktivität freien Schwefelfunktionen verdankt;

daß viele Inhibitoren des Mikrobenwachstums, die heute in der Nahrungsmittelindustrie ausgebreitete Verwendung finden, ihre Wirkung der Blockierung der Schwefelfunktion verdanken;

daß diese Schwefelfunktionen durch die γ-Strahlen, die aus dem Zerfall der radioaktiven Stoffe herstammen, oxydiert werden,

begreift man, daß die Schwefelfunktionen heutzutage den vielfältigsten Angriffen ausgesetzt sind und daß deshalb jede nur mögliche Anstrengung gemacht werden muß, um sie vor diesen Angriffen zu schützen. Und unter den vielen Ursachen, die zur Blockierung der Schwefelfunktion führen und die so bald als möglich auszuschalten wären, muß man vernünftigerweise mit dem Verbot des Zusatzes des Bleitetraäthyls zum Benzin beginnen (das übrigens in vielen Staaten überhaupt nicht verwendet wird).

Die Bleitetraäthyl enthaltenden Benzine sind auch als solche nicht ungefährlich, besonders wenn sie in geschlossenen Räumen verdampfen, wie in Garagen oder im Wageninneren selbst. *Quastel*[88] hat berichtet, daß es ihm gelungen ist, die neurologische Toxizität des Bleitetraäthyls mit markierten Atomen an Gehirnschnitten von Ratten nachzuweisen. Die Gehirnrinde ist dem Bleitetraäthyl gegenüber ganz besonders empfindlich, da die Atemfunktion in Gegenwart von Glutamat blockiert wird und das Eindringen des Glutamats und des Glycins in die Zelle verhindert wird. Die primäre toxische Wirkung des Bleitetraäthyls besteht also in einer tiefgreifenden Störung der Ernährung der Neuronen, die durch die Verhinderung des Eindringens der Aminosäuren in die Zellen gegeben ist.

Eine andere Frage wird gegenwärtig oft von Biologen gestellt, und zwar, ob die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, und im besonderen das 3,4-Benzopyren, eine Wirkung auch auf die enzymatischen Systeme ausüben. Auf diese Frage kann nur sehr schwer eine Antwort gegeben werden, da in der wissenschaftlichen Literatur über diesen Punkt nur sehr spärliches Material vorliegt.

Shubik[89] hat einen Einfluß des 3,4-Benzopyrens auf die blutbildenden Organe nachgewiesen, der dem der ionisierenden Strahlungen nahekommt; *Lado*[90] fand eine hemmende Wirkung auf die Pankreas-Lipase; *Pihar*[91] hat die Blockierung der Schwefelfunktion der Succino-Dehydrase und *Dianzani*[92] die Hemmung der Milchsäure-Dehydrase der Mitochondrien beobachtet.

Nach *Arcos* und *Arcos*[93] beeinflussen die chemischen Krebsbildner, jeder für sich, die einzelnen Enzyme und die enzymatischen Systeme. Wenn nun ein solches System seinerseits andere Systeme des zellulären Stoffwechsels beherrscht, so kann eine strukturelle Modifikation in einem kritischen Bereich den gesamten Zellhaushalt in eine abnormale Richtung lenken. Dieselben Autoren haben neuerdings gezeigt[94, 95], daß mit chemisch hervorgerufenem Leberkrebs wichtige strukturelle Veränderungen der Mikrosomen einhergehen. Der hohe Gehalt der Zellen an Ribonucleinsäure, die rasche Aufnahme der Aminosäuren[96, 97] zeigen, daß die Mikrosomen die hauptsächlichsten Zentren der Proteinsynthese in den Zellen darstellen[98], so daß auch die normale Proteinsynthese tiefgreifende Änderungen erfährt, wenn durch chemisch hervorgerufenen Krebs tiefgreifende Veränderungen der Mikrosomen eintreten.

Wir können nicht sagen, wie tiefgreifend die durch die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe hervorgerufenen Veränderungen der enzymatischen Systeme und der Mikrosomen sind, bzw. welche Rolle diese Veränderungen in der Verwandlung der normalen Zelle in eine Krebszelle spielen. Es ist aber ein Gebot der Klugheit, sich vor all dem zu schützen, was den normalen Ablauf der Reaktionen enzymatischer Systeme stört oder unterbindet. Heute sprechen die Kliniker in allgemeinem Sinne von Enzymopathien, um den Mangel an harmonischem Zusammenspiel der Enzyme zu bezeichnen, der dann zu funktionellen und degenerativen Erkrankungen führt. Es wäre ein schwerer Fehler, die atmosphärischen Verunreinigungen nicht unter jene Ursachen einzureihen, die im menschlichen Körper schwere Enzymopathien hervorrufen können.

Problem des Fall-out

Die Überwachung der Verunreinigung der Atmosphäre durch radioaktive Substanzen hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt infolge der zahlreichen Atomexplosionen, die nach 1945 stattgefunden haben. Gegenwärtig ist diese Kontrolle im Hinblick auf den wachsenden Einsatz der Atomenergie für friedliche Zwecke noch wichtiger geworden.

Wie bekannt, bilden sich bei Atomexplosionen unter anderem Hunderte von Radioisotopen. Dabei werden auch nicht in Reaktion getretene Elemente (wie Uran und Plutonium) in Freiheit gesetzt und außerdem noch, je nach den Versuchsbedingungen, andere Materialien, die durch die Strahlungen der Explosion, hauptsächlich durch Neutronen, radioaktiv gemacht wurden.

Die in der Atmosphäre dispergierten radioaktiven Teilchen enden früher oder später durch die Schwere, allein oder an Staubteilchen gebunden, auf der Erdoberfläche, sei es infolge der Turbulenz der Atmosphäre, sei es zusammen mit den Niederschlägen.

Beim Spaltungsprozeß des Urans und des Plutoniums bildet sich mit einer Ausbeute von 5,9% ^{90}Kr, das nach wenigen Minuten in ^{90}Sr übergeht, das sich in Form allerfeinster Teilchen, je nach der Energie der Explosion, in der Stratosphäre und in der Troposphäre verteilt.

Wie man aus einem Bericht der Vereinten Nationen[99] entnehmen kann, befinden sich in der Stratosphäre infolge der Atom- und Kernexplosionen große Mengen von ^{90}Sr, so daß die Verseuchung der Erdoberfläche, auch bei gänzlicher Einstellung weiterer Versuche, dauernd ansteigen wird, um im Jahre 1968 das Maximum mit 23 mc ^{90}Sr per km^2 zu erreichen.

Sollten aber die Versuchsexplosionen mit der Frequenz der letzten 5 Jahre fortgeführt werden, so wird die Bodenverseuchung in 20 Jahren auf 108 mc ^{90}Sr per km^2 ansteigen, um nach 100 Jahren einen stationären Zustand von 272 mc ^{90}Sr per km^2 zu erreichen, einen Wert also, der im Mittel einem Fünftel der vorsichtig geschätzten Maximaldosis entspricht.

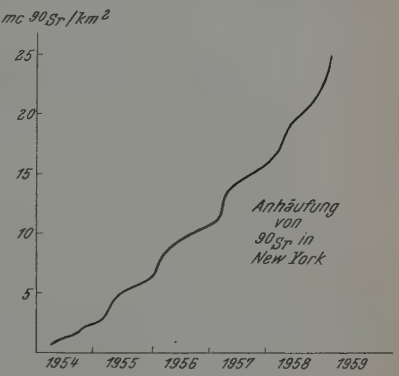


Abb. 3

Neben ^{90}Sr bilden sich ungefähr gleiche Mengen ^{137}Cs, das eine Halbwertszeit von ungefähr 30 Jahren (gegen 28 des ^{90}Sr) besitzt und, da es ein dem Kalium ähnliches Element ist, sich wie dieses in den Geweben verteilt. Infolge der großen Härte der durch den Zerfall des ^{137}Cs gebildeten γ-Strahlen ist ihnen praktisch der ganze Körper mehr oder weniger gleichförmig ausgesetzt, mit großer Wahrscheinlichkeit des Auftretens genetischer Schädigungen.

^{90}Sr verhält sich dagegen ähnlich dem Calcium, und nachdem es auf verschiedene Weise in den menschlichen Körper gelangt ist, schlägt es sich vorzugsweise im Knochengewebe nieder und verursacht Blutarmut, Knochennekrose, Krebs und vielleicht auch Leukämie.

Glücklicherweise gehen die genannten Radioisotopen des Fall-out im biologischen Zyklus Pflanze—Tier nicht vollständig in unseren Organismus über. So z. B. bringt der Übergang Weide—Milch (über die Kühe) eine Abnahme des ^{90}Sr um 20% mit sich, und im Menschen der Übergang Milch—Knochen eine weitere Abnahme um ungefähr 50%. Natürlich hängen diese Zahlen weitgehend von der Art der Ernährung und vom Anteil des Skelettes ab, das gebildet wurde, bevor die Biosphäre mit ^{90}Sr verseucht war.

Für die nach 1945 und im besonderen in diesen letzten Jahren Geborenen ist die Lage alles andere als beruhigend. Die Abb. 3 (Health Safety Laboratory[100]) zeigt die Zunahme des ^{90}Sr in New York in den Jahren 1954 bis 1959. Wie man sieht, sind hier die für 1968 vorhergesehenen 23 mc ^{90}Sr per km² erreicht und sogar überschritten. Dies ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß New York am 40. Breitengrad liegt, das heißt auf dem am meisten verunreinigten Streifen der Erdoberfläche.

In der Abb. 4 ist der mittlere Gehalt an ^{90}Sr im Regenwasser, in pc per Liter, in Funktion des Breitengrades für die Jahre 1955 bis 1958[101] angegeben:

Es ist zu bemerken, daß sich Italien zwischen dem 37. und 47. Breitengrad befindet (s. die beiden punktierten Linien), das heißt in der Zone der größten ^{90}Sr-Konzentration im Fall-out.

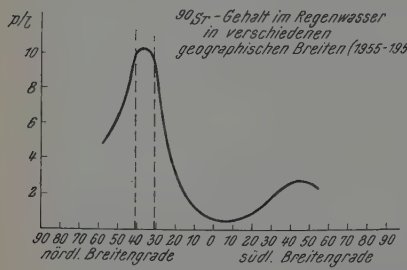


Abb. 4

Der Gang dieser Kurve erlaubt es nicht, mit für die gesamte Erdbevölkerung gültigen Kriterien die Lage der zukünftigen italienischen Generationen zu beurteilen, deren Knochenmark einer größeren Strahlungsenergie ausgesetzt sein wird als die anderer Völker, und vorauszusehen, wie viele Opfer die Leukämie in diesem Lande wird fordern können.

Wir können also nicht genug hervorheben, daß wir uns in dem Gebiet höchster Fall-out-Konzentration befinden und daß dem Fall-out, dem Boden, den Futtermitteln, dem Wasser und der Luft die größte Aufmerksamkeit zu widmen ist, um mit Verantwortungsbewußtsein die Entwicklung dieses für die Menschheit so lebenswichtigen Phänomens verfolgen zu können.

Im „Centro Provinciale per lo Studio sugli Inquinamenti Atmosferici" ist seit 1957 eine Apparatur in Betrieb, die die gesamte β-Aktivität des atmosphärischen Staubes kontinuierlich mißt und registriert. Seit Februar 1959 werden die Messungen nach je 100 Stunden wiederholt, um durch Ausschaltung der Produkte kurzer Lebensdauer nur solche mittlerer und langer Lebensdauer zu erfassen. Gegenwärtig wird eine Apparatur installiert, die imstande ist, die einzelnen radioaktiven Elemente gesondert zu bestimmen. Damit fügt sich das „Centro Provinciale per lo studio sugli inquinamenti atmosferici" in ein Programm wissenschaftlicher Zusammenarbeit mit dem „Consiglio Nazionale di Ricerche

Nucleari" und anderen Laboratorien, die sich mit denselben Problemen beschäftigen, ein.

Die bisher erhaltenen Resultate werden gesondert bekanntgegeben werden.

Zusammenfassung

Der Autor behandelt die hauptsächlichsten, das Studium der Grundverunreinigungen der Atmosphäre betreffenden Probleme, wobei auch die im Centro Provinciale per lo studio sugli inquinamenti atmosferici durchgeführten Arbeiten berührt und deren Ergebnisse mitgeteilt werden.

Im besonderen werden die folgenden Probleme behandelt:

1. Oxyde des Stickstoffs, unverbrannte Anteile der Auspuffgase und Oxydantien;
2. Photochemischer Smog und Aerosole;
3. Pflanzenschädigende Stoffe und Stoffe mit Reizwirkung;
4. Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure;
5. Mehrkernige aromatische, im atmosphärischen Staub und im Ruß vorhandene Kohlenwasserstoffe mit carcinogener Wirkung;
6. Metalle und Metalloide im atmosphärischen Staub;
7. Einfluß der Verunreinigungen der Atmosphäre auf enzymatische Systeme;
8. Probleme des Fall-out.

Der Autor schließt seine Ausführungen mit der Forderung nach einer wirksameren juridischen Disziplinierung der für die Reinhaltung der Atmosphäre notwendigen Schutzmaßnahmen.

Summary

The paper deals with the principal problems regarding the basic contamination of the atmosphere. It also touches on the studies conducted by the Centro Provinciale per lo studio sugli inquinamenti atmosferici and their results are given.

In particular, the following problems were taken up:

1. Oxides of nitrogen, unburned components of exhaust gases and oxidants;
2. Photochemical smog and aerosols;
3. Plant-damaging materials and substances with irritant action;
4. Conversion of sulfurous acid to sulfuric acid;
5. Polynuclear aromatics in atmospheric dust and carcinogenic hydrocarbons in soot;
6. Metals and metalloids in atmospheric dust;
7. Influence of the atmospheric contaminants on enzymatic systems;
8. Fall-out problems.

The author closes his remarks with a demand for a more effective juridical enforcement of the precautions essential to preserving the purity of the atmosphere.

Résumé

L'auteur traite les problèmes les plus essentiels concernant l'étude de la pollution de l'atmosphère, sur lesquels ont trait les travaux effectués par le «Centro Provinciale per lo studio sugli inquinamenti atmosferici» et dont les résultats sont communiqués.

On aborde en particulier les problèmes suivants:

1° les oxydes d'azote, les parties non brûlées des gaz des pots d'échappement et les oxydants;

2° le brouillard photochimique et les aérosols;

3° les substances pesticides et celles qui ont une action irritante;

4° la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique;

5° les hydrocarbures polynucléaires aromatiques qui se trouvent dans la poussière atmosphérique et dans la suie d'hydrocarbures à action cancérigène;

6° les métaux et métalloïdes dans la poussière atmosphérique;

7° l'influence de la pollution de l'atmosphère sur les systèmes enzymatiques;

8° le problème des retombées radioactives.

L'auteur conclut ses investigations en exigeant la formation d'un centre juridique assez puissant pour prendre les mesures nécessaires au maintien de la propreté de l'atmosphère.

Literatur

[1] *L. H. Rogers*, J. Air Pollution Control Ass. **8**, 124 (1958).

[2] *R. A. Prindle*, J. Air Pollution Control Ass. **9**, 12 (1959).

[3] *N. E. Manos* und *G. F. Fischer*, J. Air Pollution Control Ass. **9**, 12 (1959).

[4] *W. A. Damon*, O. M. S. Conférence sur les problèmes de la Santé Publique posés par la pollution atmosphérique. Milano. 1957.

[5] National Conference on Air Pollution, 20. November 1958. Washington (Diskussion).

[6] *M. Neiburger*, Science **126**, 663 (1957).

[7] *P. A. Leighton* und *W. A. Perkin*, Rep. 14, Air Pollution Foundation. Los Angeles, California. 1956.

[8] *W. L. Faith*, Symposium on Air Pollution Research. Atlantic City. September 1959. Preprints. A-31.

[9] *A. J. Haagen-Smit*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **44**, 1342 (1952).

[10] *M. J. Prager*, *E. R. Stephens* und *W. E. Scott*, Symposium on Air Pollution Research. Atlantic City. September 1959. Preprints. A-17.

[11] *P. L. Larson*, *J. R. Taylor* und *W. J. Hamming*, Proc. 3° Nat., Air Pollution Symposium. Pasadena, California. 1959. Preprints. A-17.

[12] *P. L. Magill*, Proc. Ist. Nat., Air Pollution Symposium. Pasadena, California. 1959. S. 61.

[13] *N. A. Renzetti*, Air Pollution Foundation (Los Angeles) Rep. 2, Nr. 9, 139 (1955).

[14] *H. C. Mc Kee* und *B. W. Beadle*, Technical Rep. Nr. 3, Southwest Research Institute. März 1957.

[15] *G. E. Moore*, *A. F. Cole* und *M. Katz*, Proc. Air Pollution Control Ass. 49. Meeting, Paper Nr. 24.

[16] *L. E. Miller*, Geophysic Research Paper Nr. 39. Air Force Cambridge Research Center. November 1954.

[17] *J. Cholak*, *L. J. Chafer*, *D. Yaeger* und *W. J. Younker*, A. M. A. Arch. Ind. Health **15**, 198 (1957).

[18] *M. D. Thomas, J. A. Mc Leod, R. C. Robbins, R. C. Goettelman* und *R. W. Eldridge*, Analyt. Chemistry **28**, 1810 (1956).

[19] *W. E. Scott, E. R. Stephens, P. L. Hanst, R. C. Doerr*, 22. Midyear Meeting, Amer. Petroleum Institute. Philadelphia, Pa. 1957.

[20] *E. R. Stephens, W. E. Scott, P. L. Hanst* und *R. C. Doerr*, 21. Midyear Meeting, Amer. Petroleum Institute. Montreal, Canada. 1956.

[21] *F. E. Littmann, H. W. Ford* und *N. Endow*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **48**, 1492 (1956).

[22] *E. R. Stephens, F. L. Hanst, R. C. Doerr* und *W. E. Scott*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **48**, 1498 (1956).

[23] *R. W. Hurn, K. J. Hughes* und *I. O. Chase*, Ann. Meeting SAE. Detroit, Mich. 1958.

[24] *W. B. Heaton* und *J. T. Wentworth*, Analyt. Chemistry **31**, 349 (1959).

[25] *E. R. Stephens* und *E. A. Schuck*, Chem. Eng. Progr. **54**, 71 (1958).

[26] *P. P. Mader, M. W. Heddon, M. G. Eye* und *W. Hamming*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **48**, 1508 (1956).

[27] *W. E. Scott, E. R. Stephens, P. L. Hanst* und *R. C. Doerr*, Proc. API (III), 171 (1957).

[28] *P. L. Hanst, E. R. Stephens* und *W. E. Scott*, Proc. API (III), 175 (1955).

[29] *R. Criegee, G. Blust, H. Zinke*, Chem. Ber. **87**, 766 (1954).

[30] *R. Criegee, A. Kerckow* und *H. Zinke*, Chem. Ber. **88**, 1878 (1955).

[31] *P. L. Hanst, E. R. Stephens, W. E. Scott* und *R. C. Doerr*, Symposium on Air Pollution Research. Atlantic City. September 1959.

[32] *D. A. Hirschler, L. F. Gilbert, F. W. Lamb* und *L. M. Niebylski*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **49**, 1131 (1957).

[33] *A. Fitton*, Roy. Soc. Promotion Health J. **76**, 664 (1956).

[34] *M. J. Lyons* und *H. Johnston*, Brit. J. Cancer **11**, 60 (1957).

[35] *R. Materstock* und *A. Reuter*, Erdöl und Kohle **10**, 377 (1957).

[36] *L. A. Ripperton*, 52. Ann. Meeting APCA. Los Angeles. 1959.

[37] *A. J. Haagen-Smit, E. F. Darley, M. Zaitlin, H. Hull* und *W. M. Noble*, Plant Physiol. **27**, 18 (1952).

[38] *E. F. Darley, J. T. Middleton* und *M. J. Garber*, Symposium on Air Pollution Research. Atlantic City. 1959.

[39] *E. F. Darley, E. R. Stephens, J. T. Middleton* und *P. L. Hanst*, Int. J. Air Pollution **1**, 155 (1959).

[40] *J. Aitken*, Proc. Roy. Soc. **32**, 183 (1911).

[41] *E. R. Gerhard* und *H. F. Johnstone*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **47**, 972 (1955).

[42] *F. E. Blacet*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **44**, 1339 (1952).

[43] *G. Kornfeld* und *E. Weegmann*, Z. Elektrochem. **36**, 789 (1930).

[44] *L. Blanchard*, Ind. chim. Belge **20**, 576 (1955).

[45] *E. N. Ovchinnikova* und *O. K. Davtyan*, Chem. Abstr. **51**, 7819 (1957).

[46] *H. Lent*, J. Inst. Fuel **32**, 485 (1959).

[47] *R. Reding*, Revue générale Belge. April 1958.

[48] *P. Stocks* und *J. M. Campbell*, Brit. Med. J. **11** (2), 923 (1955).

[49] *E. C. Hammond* und *D. Horn*, J. Amer. Med. Assoc. **155**, 1316 (1954).

[50] *R. L. Cooper* und *A. L. Lindsey*, Brit. J. Cancer **9**, 304 (1955).

[51] *M. J. Lyons*, Nature **182**, 178 (1958).

[52] *W. E. Bachmann, J. W. Cook* und *A. Dansi*, Proc. Roy Soc., B **123**. 350 (1937).
[53] *J. W. Cook* und *E. L. Kennaway*, Amer. J. Cancer **33**, 53 (1958).
[54] *R. L. Cooper* und *A. L. Lindsay*, Chem. and Ind. **1954**, 1260.
[55] *R. L. Cooper, I. A. S. Gilbert* und *A. L. Lindsey*, Brit. J. Cancer **9**, 442 (1955).
[56] *C. Seelkopf*, Z. Lebensmittelunters. und Forsch. **100**, 218 (1955).
[57] *D. Schmähl, M. Combruch* und *H. Druckrey*, Arzneimittelforsch. **4**, 71 (1954).
[58] *R. Wieske*, Arzneimittelforsch. **7**, 324 (1957).
[59] *P. Kotin, H. L. Falk* und *M. Thomas*, Arch. Ind. Hyg. Occupational Med. **9**, 153 (1954).
[60] *F. Weigart* und *W. Mottram*, Cancer Res. **6**, 105 (1946).
[61] *I. W. Cook* und *R. Schoental*, Brit. J. Cancer **6**, 400 (1952).
[62] *M. Hollo* und *S. Zlatarow*, Arch. Geschwulstforsch. **7**, 243 (1954).
[63] *M. Reggiani, A. Dansi* und *E. Morelli*, Tumori **25**, 635 (1939).
[64] *H. J. Creech* und *N. R. Jones*, J. Amer. Med. Assoc. **63**, 1661 (1941).
[65] *A. Dansi, E. Morelli* und *M. Reggiani*, Il Farmaco **4**, 536 (1949).
[66] *O. Pihar* und *L. Dupalova*, Cechoslovak. Onkol. **2**, 298 (1955).
[67] *A. Garzia* und *A. Dansi*, Il Farmaco **8**, 449 (1953).
[68] *E. C. Miller, J. A. Miller, R. R. Bronou* und *J. C. MacDonald*, Cancer Res. **18**, 469 (1958).
[69] *P. R. Peacock*, Gazz. sanitaria **30**, 83 (1959).
[70] *B. T. Commins*, Analyst **83**, 386 (1958).
[71] *J. F. Thomas, B. T. Tebbens, M. Mukai* und *E. N. Sanborn*, Analyt. Chemistry **29**, 1835 (1957).
[72] *A. Reuter, K. O. Johne* und *J. Lieb*, Z. analyt. Chem. **164**, 335 (1958).
[73] *K. Johne, J. Kleiss* und *A. Reuter*, Angew. Chem. **69**, 675 (1957).
[74] *Th. Wieland* und *W. Kracht*, Angew. Chem. **69**, 172 (1957).
[75] *A. Pietsch*, Z. analyt. Chem. **159**, 464 (1957/58).
[76] *R. Tye, M. J. Graf* und *A. W. Horton*, Analyt. Chemistry **27**, 248 (1955).
[77] *F. Pavelka* und *C. Manci*, Centro Provinciale per lo Studio sugli Inquinamenti Atmosferici, II, 61 (1958).
[78] *Th. Bersin*, Int. J. Vitalstoffe und Zivilisationskrankheiten, III, 160 (1958).
[79] *H. Baier*, Klin. Wschr. **36**, 681 (1958).
[80] *F. Lipmann* und *O. N. Kaplan*, J. Biol. Chem. **162**, 743 (1946).
[81] *R. Jean*, Presse méd. **64**, 439 (1956).
[82] *N. Gerlich*, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **211**, 90 (1950).
[83] *D. Remy* und *H. Gerlich*, Münchn. med. Wschr. **96**, 573 (1954).
[84] *J. D. Grichtschenko* und *W. W. Nikitenko*, Fragen der med. Chem. **2**, 328 (1956).
[85] *L. Eriksen*, Scand. J. Clin. Lab. Investigation **7**, 80 (1955).
[86] *E. Beck, C. Lamini* und *Th. Béraud*, Helv. Med. Acta **22**, 442 (1955).
[87] *S. E. Steinmann*, Amer. J. Physiol. **126**, 261 (1939).
[88] *I. H. Quastel*, IV. Internationaler Kongreß für Biochemie, Wien, Vortrag Nr. 7.

[89] *P. Shubik* und *G. Della Porta*, A. M. A. Arch. Pathol. **64**, 691 (1957).
[90] *P. Lado*, Tumori **41**, 231 (1954).
[91] *O. Pihar*, Cechoslovak. Onkol. **1**, 97 (1954).
[92] *M. U. Dianzani*, Tumori **39**, 489 (1953).
[93] *M. Arcos* und *J. C. Arcos*, Arzneimittelforsch. **8**, 643 (1958).
[94] *J. C. Arcos* und *M. Arcos*, Naturwiss. **44**, 331 (1957).
[95] *J. C. Arcos* und *M. Arcos*, Biochim. Biophys. Acta **28**, 9 (1958).
[96] *J. M. Littlefield* und *E. B. Keller*, J. Biol. Chem. **217**, 111 (1955).
[97] *J. M. Littlefield* und *E. B. Keller*, J. Biol. Chem. **224**, 13 (1957).
[98] *J. Brachet*, Le rôle des acides nucléiques dans la vie de la cellule et de l'embryon. Lüttich: Desoer. 1952.
[99] Report of the United Nations Committee on the Effects of Atomic Radiation. XIII. Session, Suppl. 17 (A 3838). New York. 1958.
[100] *E. P. Hardy* und *S. Klein*, Strontium Programm, Quarterly Summary Report. Mai 1959.
[101] *P. A. Sheppard*, Riv. meteorol. aeronautica, Nr. 3, 1959.

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Beiträge zur Chromatographie organischer Substanzen. VI. Die Dünnschichtchromatographie der Kohlehydrate

Von

V. Prey, H. Berbalk und **M. Kausz**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Oktober 1961)

Bei den von uns in letzter Zeit durchgeführten Untersuchungen über die Herstellung verschiedener Derivate von Zuckern sowie deren analytische Trennung voneinander und von den unveränderten Zuckern bestand der immer dringendere Wunsch nach einer einfachen und schnellen Analysenmethode. Wir haben uns schon seinerzeit eingehend mit der Papierchromatographie der Kohlehydrate und ihrer Abbauprodukte befaßt und darüber auch berichtet[1]. Trotz vieler Vorteile, wie geringer Substanzbedarf und relativ gute Trennwirkung, hat dieses Verfahren auch einige Nachteile. So läßt sich eine Trennung sehr ähnlicher Substanzen meist nur mit langsam laufenden Lösungsmittelgemischen erreichen, so daß die Analysenzeit ziemlich lang ist. Auch der Nachweis der einzelnen Verbindungen ist manchmal schwierig, weil die ja ebenfalls aus Kohlehydraten bestehende Zellulose mit den als Reagens dienenden Sprühmitteln reagieren kann. Das Übergehen von Zellulose- auf Glasfaserpapier erhöht zwar die Steiggeschwindigkeit und verbessert die Nachweismöglichkeit wegen der chemischen Indifferenz des Trägermaterials, doch erhält man fast immer diffuse Flecken, die schwer auszuwerten sind[2]. Hier bietet sich die Dünnschichtchromatographie als von all diesen Nachteilen freies Verfahren an[3]. Wir haben daher versucht, diese Methode auf die Probleme der Zuckeranalyse anzuwenden und, wo notwendig, zu verbessern.

Grundsätzlich waren zwei Fragen von besonderem Interesse: einerseits die einwandfreie Trennung chromatographisch sich sehr ähnlich verhaltender Substanzen, anderseits die Erfassung von Zuckern in Gemischen mit ungünstigen Mengenverhältnissen. Dieser Fall liegt z. B. bei der

Bestimmung der Raffinose neben viel Saccharose in Zuckerfabrikationssäften vor.

Die von uns verwendeten Träger waren Kieselgel-G und Kieselgur-G der Firma Merck, Darmstadt. Die geringe Schichtdicke des Trägers bewirkt eine kleine Kapazität, so daß pro Startpunkt nur etwa 1 bis 5 μl einer rund 5%igen Probelösung aufgetragen werden sollen. Die Herstellung der Streichlösung sowie die Behandlung der Chromatogramme erfolgte in der von *E. Stahl*[3] beschriebenen Weise unter Zuhilfenahme des Gerätes der Firma Desaga, Heidelberg. Die Steighöhe der Chromatogramme betrug jeweils 10 cm, die Laufzeiten lagen zwischen etwa 30 und 80 Minuten, je nach verwendetem Laufmittel. Als Sprühmittel haben wir Naphthoresorcin—Phosphorsäure (100 ml 0,2%ige alkoholische Naphthoresorcinlösung + 10 ml H_3PO_4) verwendet, die nach 5 bis 10 Minuten Trocknen bei 105° mit Ketosen rote, mit Aldosen schwach blaue Flecken gibt. Der Nachweis ist sehr empfindlich, die Untergrundfärbung nur gering und die Haltbarkeit der Flecken fast unbegrenzt. Mit anderen Sprühmitteln haben wir keine so guten Erfahrungen gemacht.

Tabelle 1. Trennung Glucose—Fructose

Plattenbelag	Laufmittel		Laufzeit (min.)	R_f-Werte		Bemerkungen
				Gluc.	Fruc.	
Kieselgur-G gepuff. 0,02-m Na-acetat	Äthylacetat	65	40	0,66	0,74	schlechte Trennung[4]
	Isopropanol	24				
	Wasser	12				
„	Äthylacetat	5	35	0,42	0,60	Trennung
	Isopropanol	2				
	Wasser	0,5				
Kieselgel-G ungepuffert	Methyläthylketon	3	60	0,53	0,44	gute Trennung
	Eisessig	1				
	Wasser	1				
„	Butanol	4	60	0,50	0,50	keine Trennung
	Aceton	5				
	Wasser	1				
Kieselgel-G gepuff. 0,1-n Borsäure	Butanol	4	60	0,34	0,14	sehr gute Trennung
	Aceton	5				
	Wasser	1				
„	Methyläthylketon	3	60	0,49	0,35	gute Trennung
	Eisessig	1				
	Wasser	1				
„	Benzol	1	80	0,67	0,62	keine Trennung[5]
	Eisessig	1				
	Methanol	3				

Temperatur: 22 bis 24° C.
Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.

In einigen Fällen hat sich eine Imprägnierung des Trägers mit Pufferlösungen als zweckmäßig erwiesen. Dazu wurde die trockene Trägersubstanz statt mit Wasser mit einer entsprechend verd. Pufferlösung angeteigt und aufgestrichen. Die weitere Behandlung der Platten erfolgte wie üblich.

Untersucht wurde die Trennung folgender Gemische:

1. Glucose—Fructose auf Kieselgur-G, gepuffert mit 0,02-m Na-acetatlösung, auf Kieselgel-G, ungepuffert und gepuffert mit 0,1-n Borsäure;
2. Glucose—Saccharose auf Kieselgur-G und Kieselgel-G wie oben;
3. Fructose—Saccharose auf Kieselgel-G, gepuffert und ungepuffert;
4. Glucose—Fructose—Saccharose wie unter 1.;
5. Raffinose—Saccharose im Verhältnis 1 : 1 auf Kieselgel-G, gepuffert und ungepuffert;
6. Saccharose—Melibiose—Maltose—Lactose—Melicitose—Raffinose auf Kieselgel-G, gepuffert.

Die Einzelheiten sind den Tabellen 1 bis 8 zu entnehmen.

Tabelle 2. Trennung Glucose—Saccharose

Plattenbelag	Laufmittel		Laufzeit (min.)	R_f-Werte		Bemerkungen
				Gluc.	Sacch.	
Kieselgur-G gepuff. 0,02-m Na-acetat	Äthylacetat	65	40	0,70	0,62	schlechte Trennung[4]
	Isopropanol	24				
	Wasser	12				
„	Äthylacetat	5	35	0,42	0,28	gute Trennung
	Isopropanol	2				
	Wasser	0,5				
Kieselgel-G ungepuffert	Methyläthylketon	3	60	0,53	0,33	Trennung
	Eisessig	1				
	Wasser	1				
„	Butanol	4	60	0,50	0,50	keine Trennung
	Aceton	5				
	Wasser	1				
Kieselgel-G gepuff. 0,1-n Borsäure	Methyläthylketon	3	60	0,49	0,35	gute Trennung
	Eisessig	1				
	Wasser	1				
„	n-Propanol	7	60	0,30	0,13	Trennung
	Äthylacetat	2				
	Wasser	1				
„	Butanol	4	60	0,34	0,34	keine Trennung
	Aceton	5				
	Wasser	1				

Temperatur: 22 bis 24° C.
Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.

Tabelle 3. Trennung Fructose—Saccharose

Plattenbelag	Laufmittel	Laufzeit (min.)	R_f-Werte		Bemerkungen
			Fruc.	Sacch.	
Kieselgel-G ungepuffert	Methyläthylketon 3 Eisessig 1 Methanol 1	60	0,44	0,33	Trennung
„	Butanol 4 Aceton 5 Wasser 1	60	0,50	0,50	keine Trennung
Kieselgel-G gepuff. 0,1-n Borsäure	Butanol 4 Aceton 5 Wasser 1	60	0,16	0,34	gute Trennung
„	n-Propanol 7 Äthylacetat 2 Wasser 1	60	0,28	0,13	Trennung
„	Methyläthylketon 3 Eisessig 1 Wasser 1	60	0,35	0,35	keine Trennung

Temperatur: 22 bis 24° C.
Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.

Tabelle 4. Trennung Glucose—Fructose—Saccharose

Plattenbelag	Laufmittel	Laufzeit (min.)	R_f-Wert			Bemerkungen
			Gluc.	Fruc.	Sacch.	
Kieselgel-G ungepuffert	Methyläthylketon 3 Eisessig 1 Methanol 1	60	0,53	0,44	0,33	Schlechte Trennung Kometbildung
„	Butanol 4 Aceton 5 Wasser 1	60	0,50	0,50	0,50	keine Trennung
Kieselgur-G gepuff. 0,02-m Na-acetat	Äthylacetat 65 Isopropanol 24 Wasser 12	40	0,70	0,74	0,66	keine Trennung[4]
„	Äthylacetat 5 Isopropanol 2 Wasser 0,5	35	0,42	0,60	0,28	Trennung Kometbildung
„	Äthylacetat 5 Isopropanol 3 Wasser 0,5	40	0,79	0,88	0,63	Trennung Kometbildung
Kieselgel-G gepuff. 0,1-n Borsäure	Methyläthylketon 3 Eisessig 1 Methanol 1	60	0,49	0,35	0,35	Glucose getrennt

(Fortsetzung der Tabelle 4)

Plattenbelag	Laufmittel		Laufzeit (min.)	R_f-Wert Gluc.	Fruc.	Sacch.	Bemerkungen
Kieselgel-G gepuff. 0,1-n Borsäure	Butanol Aceton Wasser	4 5 1	60	0,34	0,16	0,34	Fructose getrennt
,,	Butanol Aceton Wasser + 5 ml NH_4OH	4 5 1	85	0,05	0,14	0,05	Fructose getrennt
,,	n-Propanol Äthylacetat Wasser	7 2 1	60	0,30	0,28	0,13	Saccharose getrennt
,,	Benzol Eisessig Methanol	1 1 3	80	0,67	0,62	0,62	keine Trennung[5]

Temperatur: 22 bis 24° C.

Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.

Tabelle 5. Trennung Raffinose—Saccharose (1 : 1)

Plattenbelag	Laufmittel		Laufzeit (min.)	R_f-Werte Sacch.	Raff.	Bemerkungen
Kieselgel-G ungepuffert	n-Propanol Äthylacetat Wasser	7 2 1	105	0,39	0,15	gute Trennung
,,	Butanol Methanol Wasser	6 2 2	120	0,52	0,37	Trennung
Kieselgel-G gepuff. Zitronensäure—Phosphat $p_H = 7$	n-Propanol Äthylacetat Wasser	7 2 1	65	0,1	0,00	schlechte Trennung
,,	Butanol Methanol Wasser	6 2 2	190	0,91	0,84	schlechte Trennung

Temperatur: 22 bis 24° C.

Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.

Tabelle 6. Trennung von Di- und Trisacchariden

Plattenbelag: Kieselgel-G gepuffert mit 0,1-n Borsäure.
Temperatur: 22 bis 24° C.
Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.
Aufgetragene Menge: je 10 μg Zucker.

Saccharose.....	Sa	Lactose	La
D-Melibiose	Mi	Melicitose.....	Me
Maltose	Ma	Raffinose	Ra

Laufmittel		Laufzeit (min.)	R_f-Wert					
			Sa	Mi	Ma	La	Me	Ra
Butanol	4	60	0,45	0,17	0,44	0,26	0,33	0,06
Aceton	5							
Wasser	1							
Butanol	4	120	0,28	0,15	0,25	0,20	0,23	0,04
Eisessig	5							
Wasser	1							

Tabelle 7. Trennung Raffinose—Saccharose

Plattenbelag	Laufmittel	Lauf. zeit (min.)	R_f-Werte		Bemerkungen Verhältnis (Raff. : Sacch.)
			Sacch.	Raff.	
Kieselgel-G ungepuffert	n-Propanol 7 Äthylacetat 2 Wasser 1	95	0,36	0,14	(1 : 1) gute Trennung kurze Kometen
,,	,,	95	0,39	0,17	(1 : 5) ,,
,,	,,	95	0,34	0,15	(1 : 10) ,,
,,	,,	95	0,31	0,12	(1 : 30) schlechte Trenn. lange Kometen
,,	,,	95	0,27	0,09	(1 : 50) ,,
,,	,,	95	—	—	(1 : 100) keine Trennung
,,	n-Propanol 7 Methylacetat 2 Wasser 1	75	0,30	0,13	(1 : 50) Trennung
,,	,,	75		—	(1 : 100) keine Trennung
,,	Butanol 6 Methanol 2 Wasser 3	105	0,46	0,34	(1 : 30) schwache Trennung

Temperatur: 22 bis 24° C.

Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.

Tabelle 8. Trennung Raffinose—Saccharose mit Hilfe der Keilstreifenmethode

Plattenbelag: Kieselgel-G ungepuffert.
Temperatur: 22 bis 24° C.
Spray: Naphthoresorcin—Phosphorsäure.

Laufmittel	Laufzeit (min.)	Verhältnis Raff. : Sacch.	R_f-Werte Raff.	R_f-Werte Sacch.	Bemerkungen
n-Propanol 7 Äthylacetat 2 Wasser 1	130	1 : 1	0,30	0,49	sehr gute Trennung
„	130	1 : 50	0,21	0,41	
„	130	1 : 100	0,22	0,41	
„	130		0,24	0,42	10%ige Melasselösung
„	130		0,21	0,37	20%ige „
„	130		0,09	0,35	40%ige „ gute Trennung

Allgemein sind die Trennungen der Kohlehydrate auf Kieselgur-G, auch wenn mit Na-acetat gepuffert wurde, nicht besonders befriedigend. Auf Kieselgel-G konnte zunächst auch keine ausreichende Trennung erreicht werden, doch ließen sich nach Pufferung mit Borsäure hier ausgezeichnete Ergebnisse erzielen. Besonders mit den beiden Laufmitteln Methyläthylketon—Eisessig—Methanol (3 : 1 : 1) und Butanol—Aceton—Wasser (4 : 5 : 1) lassen sich Glucose und Fructose bei kurzer Laufzeit und scharfen Flecken ausgezeichnet trennen (Tabelle 1). Das erste Laufmittel eignet sich auch zur Trennung von Glucose und Saccharose, während das zweite dabei versagt. Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei dem Paar Fructose—Saccharose. Bei der Trennung Glucose—Fructose ist noch interessant, daß die R_f-Werte der Fructose im zweiten Laufmittel mit abnehmender Auftragsmenge stark abnehmen, während die der Glucose konstant bleiben (Abb. 1). Beim Vergleich mit Testsubstanzen muß daher auf annähernd gleiche Mengen geachtet werden.

Die Trennung Glucose—Saccharose bzw. Fructose—Saccharose gelingt bei Wahl geeigneter Laufmittel (Tabelle 2 und 3) auch auf ungepufferten Kieselgel-G-Schichten gut.

Glucose—Fructose—Saccharose-Gemische konnten von uns bisher nicht mit hinreichender Schärfe bei eindimensionaler Arbeitsweise aufgetrennt werden, weil bei den gewählten Laufmitteln jeweils eine der Hexosen mit der Saccharose zusammenfällt (Tabelle 4). Bei Anwendung eines zweidimensionalen Verfahrens gelingt die Trennung jedoch sehr gut, wobei eventuell anwesende Raffinose ebenfalls getrennt erhalten werden kann. Als Laufmittel wurden die beiden oben erwähnten für je eine Richtung verwendet, Träger ist Kieselgel-G, mit Borsäure gepuffert.

Für die Trennung Saccharose—Raffinose (1 : 1) lassen sich auf Kieselgel-G, gepuffert und ungepuffert, mit Butanol—Methanol—Wasser (6 : 2 : 2) brauchbare Ergebnisse erhalten, doch eignet sich n-Propanol—

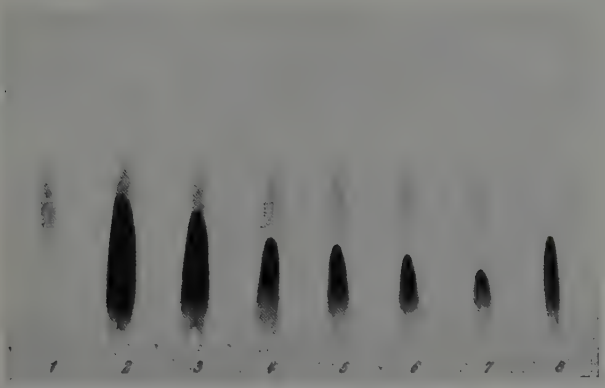


Abb. 1. (Glucose : Fructose) *1* (50 : 0), *2* (50 : 200), *3* (50 : 100), *4* (50 : 50), *5* (50 : 30), *6* (50 : 20), *7* (50 : 10), *8* (0 : 50)

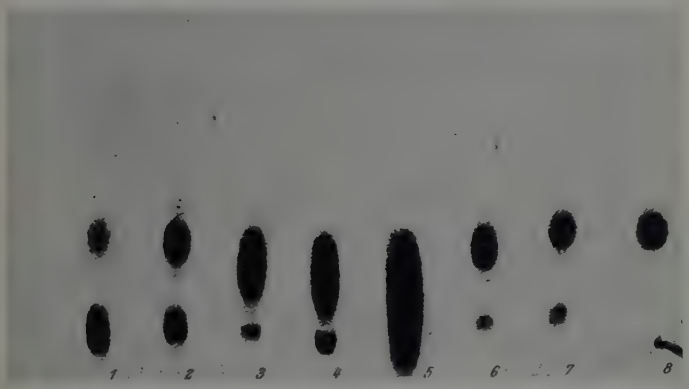


Abb. 2. (Raffinose : Saccharose). *1* (1 : 0), *2* (1 : 1), *3* (1 : 3), *4* (1 : 50), *5* (1 : 100), *6* (1 : 10), *7* (1 : 5), *8* (0 : 1)

Äthylacetat—Wasser (7 : 2 : 1) auf ungepuffertem Träger wesentlich besser. Bei sehr scharf abgegrenzten Flecken liegen die R_f-Werte weit auseinander (0,39 bzw. 0,15) (Tabelle 5).

Ein Gemisch aus Saccharose, Melibiose, Maltose, Lactose, Melizitose und Raffinose läßt sich ebenfalls auf mit Borsäure gepuffertem Kieselgel-G

und Verwendung von Methanol—Aceton—Wasser (4 : 5 : 1) weitgehend auftrennen. Lediglich Saccharose (R_f 0,45) und Maltose (R_f 0,44) fallen im Chromatogramm auf die gleiche Stelle (Tabelle 6).

Das zweite interessante Problem war die Trennung Saccharose—Raffinose bei ungünstigem Mengenverhältnis. Aus Tabelle 5 geht hervor, daß zwar das Laufmittel n-Propanol—Äthylacetat—Wasser (7 : 2 : 1) auf Kieselgel-G eine ausgezeichnete Trennung gibt, doch darf hierbei das Verhältnis Raffinose : Saccharose höchstens 1 : 50 sein (Abb. 2, Tabelle 7). Bei 1 : 100 deckt der große Fleck der schneller laufenden Saccharose die Raffinose vollständig zu. Nun liegt aber schon bei der Rübenzuckermelasse ein derart ungünstiges Mengenverhältnis vor und wird über den Dicksaft bis zum Dünnsaft noch wesentlich schlechter. Eine Trennung ist in diesen Fällen nur durch eine andere Arbeitstechnik zu erreichen.

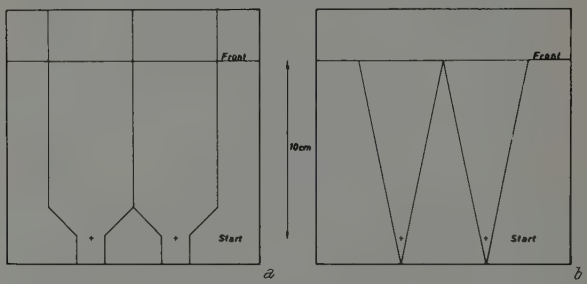


Abb. 3.

Eine punktförmig aufgetragene Probe läuft schon am Startpunkt zu einem kleinen Kreis auseinander, dessen Durchmesser man zwar ziemlich klein halten kann, dann aber eine hohe Substanzkonzentration an dieser Stelle in Kauf nehmen muß. Da jedes Trägermaterial nur eine bestimmte maximale Beladekapazität hat, die gerade bei Kieselgel besonders klein ist, muß man am Start mit deren Überschreitung rechnen. Beim Laufbeginn des Chromatogrammes wird deshalb der nicht am Träger adsorbierte Teil der Probe vom Laufmittel gelöst und in Laufung mitgenommen, bis er an noch nicht beladenem Trägermaterial festgehalten wird. Jetzt erst beginnt der eigentliche Verteilungs- und Sorptionsvorgang. Die in großem Überschuß vorhandene Substanz neigt daher zur Schwanzbildung. Weiters wird aber auch, bedingt durch die hohe Konzentration, die Diffusion größer und der Fleck dadurch nach allen Richtungen in verstärktem Maß auseinander gezogen. Beide Effekte überlagern sich also in ungünstigster Weise. Die Fläche des resultierenden Fleckes läßt sich zwar nicht verringern, wohl aber gelingt es, ihn quer

zur Laufrichtung auseinander zu ziehen, wodurch seine Längsausdehnung geringer werden muß und sich damit die Trennleistung verbessern läßt. Zu diesem Zweck wurde die aus der Papierchromatographie bekannte „Keilstreifenmethode" nach *Mathias* auf die Dünnschichtchromatographie übertragen *(E. Stahl*[3]*)*. Die „Keilstreifen" werden mit einem spitzen Bleistift in den Träger eingeritzt (Abb. 3*a*). Wie unsere Versuche ergeben haben, reicht jedoch auch diese Methode nicht zur Trennung eines Gemisches Raffinose—Saccharose (1 : 100) aus. Wir haben deshalb die Keilform (nach Abb. 3*b*) abgeändert und dadurch die gewünschte Tren-

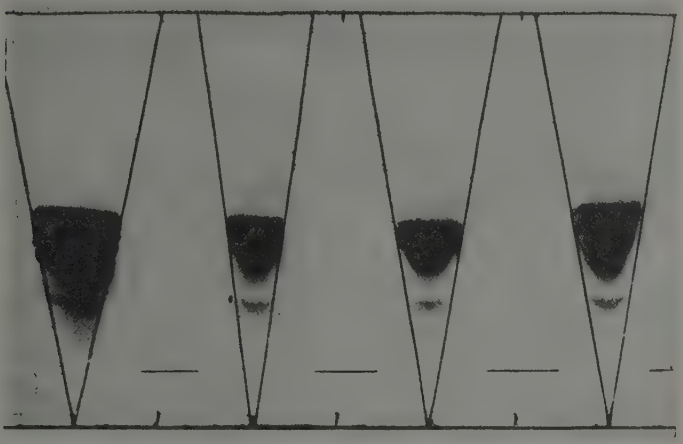


Abb. 4. Raffinose : Saccharose (1 : 100)

nung in befriedigender Weise erhalten (Tabelle 8, Abb. 4). Durch diese verbesserte Keilstreifenmethode lassen sich auch Stoffe noch trennen, deren R_f-Werte sehr nahe beisammenliegen. Man kann außerdem die Trennleistung durch Änderung des Keilwinkels (Abb. 3*b*) den Erfordernissen leicht anpassen. Eine Vergrößerung erhöht die Trennwirk[ung]. Über die Anwendung dieser neuen Technik zur Trennung verschiedener Zuckerderivate werden wir in Kürze berichten.

Zusammenfassung

Es wird über die Trennung einiger Mono-, Di- und Trisaccharide auf Kieselgur- und Kieselgelträgern berichtet. Ferner wird die Trennung Raffinose—Saccharose bei ungünstigen Mengenverhältnissen (z. B. Melasse) durchgeführt und hierzu eine verbesserte Keilstreifentechnik entwickelt.

Summary

A report is given on the separation of several mono-, di-, and trisaccharides on kieselguhr and silica gel carriers. In addition, the raffinose-saccharose separation was carried out with unfavorable quantity ratios (for example molasses) and an improved wedge strip technique was developed.

Résumé

On décrit la séparation de quelques mono-, di- et trisaccharides sur supports de kieselguhr et de gel de silice. On réalise ensuite la séparation raffinose-saccharose en proportions quelconques (par exemple mélasse) et l'on propose à partir de cela une technique de la bandelette en forme de coin améliorée.

Literatur

[1] *V. Prey, E. Waldmann, F. Ludwig* und *H. Berbalk*, Mh. Chem. **83**, 1344 (1952).

[2] *V. Prey* und *F. Stadler*, Z. Zuckerindustrie **9**, 286 (1959); *V. Prey* und *E. Hammer*, Z. Zuckerindustrie **9**, 341 (1959).

[3] *E. Stahl*, Pharmazie **11**, 633 (1956); Chem.-Ztg. **82**, 323 (1958); Parfümerie u. Kosmetik **39**, 564 (1958); Arch. Pharmaz. **292**, 411 (1959).

[4] *E. Stahl* und *U. U. Kaltenbach*, J. Chromatography **4**, 351 (1961).

[5] *G. Pastuska*, Z. analyt. Chem. **179**, 355 (1961).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Activites of the Metropolitan Microchemical Society of New York 1960—1961*

Officers of the Society for the 1960–1961 season were: Chairman, *Howard J. Francis*, Jr.; Chairman-elect, *Erik R. Hoffmann*; Secretary, *Louis M. Brancone*; and Treasurer, *Ruth E. Karitzky*. Mrs. *Lucia Ermanis*, Chairman of the Membership Committee, reported that during the year 17 new members were elected to the Society.

The first meeting of the year was held at Brinkmann Instruments Inc., Great Neck, Long Island, New York. The meeting was preceded by a tour of the facilities of the plant with demonstrations of instrumentation and followed by a buffet supper. Dr. *Herbert K. Alber*, Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, Pennsylvania, spoke on his trip to Graz, Austria, described briefly the commemoration of *F. Emich*'s 100th birthday, and showed slides of photographs taken in connection with this celebration. The main speaker of the evening was Dr. *A. D. West*, Director of Research for C. A. Brinkmann Instruments, Inc., who spoke on the "Determination of Sulfhydro Groups in Extremely Low Concentrations in Living Cells Performed with the Metrohm Potentiograph".

In place of the second meeting, the Society sponsored in conjunction with the Analytical Groups of the New York and North Jersey Sections of the American Chemical Society and also the Baltimore-Washington, Delaware Valley, New York, and New England Sections of the Society for Applied Spectroscopy, the Second Eastern Analytical Symposium and Instrument Exhibit which was held at the hotel New Yorker, New York City. Thirty-nine invited papers were presented by experts in a number of fields of interest to analysts. The Exposition of Modern Laboratory Equipment occupied a total of seventy-eight booths.

* Previous reports of the activities of this Society have been made by *L. K. Yanowski*, Chem. Eng. News **21**, 301 (1943); *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **34**, 112 (1948); *L. K. Yanowski* and *M. Cefola*, Mikrochem. **38**, 172 (1951); *L. K. Yanowski*, Mikrochem. **39**, 105 (1952); **40**, 285 (1953); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1853; **1958**, 434; **1959**, 162; **1960**, 160; **1961**, 348; Microchem. J. **1959**, 565; **1960**, 569.

The balance of the regular meetings, with the exception of the last (ladies night), were held at the American Museum of Natural History in New York City. Speakers of those five meetings were as follows: Dr. *Julius A. Kuck* of the American Cyanamid Corp., Stamford, Connecticut, spoke on "New Furnace Construction". He described modifications of the three stationary short burner Sargent combustion furnace to overcome its constant breakdown because of electrical or mechanical failures and to eliminate the problem of changing temperatures due to the oxidation of the heating coils. A round table discussion on "Closed Flask Combustion" was conducted by Doctors *J. E. Zarembo*, *L. E. Cohen*, and *F. W. Czeck* from Food Machinery and Chemical Corp., Princeton, New Jersey. The members of the panel considered the historical development of the closed flask combustion, safety precautions, determination of halogens, phosphorous, sulfur, boron, and carbon, and determination of metals in organic compounds. Applications and limitation of the method were considered. Dr. *Gray H. Morrison* of General Telephone and Electronics Laboratories Inc., Bayside, Long Island, New York, talked on "Ultra Trace Metal Analysis". He explained that the term trace analysis should be applied to work on samples containing from 100 to 1 part per million of sought constituent whereas the term ultra trace analysis should be reserved for investigation of materials containing less than 1 part per million. He also spoke on criteria for the selection of technique and on methods employed. Prof. *Hermann Flaschka*, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, gave a paper entitled "Complementary Tristimulus Colorimetry and Applications". His talk described applications and the apparatus employed. Prof. *John Stock*, University of Connecticut, Storrs, Connecticut, spoke on "Non-Aqueous Titrimetry". He claimed that the new trend in nonaqueous titration is to use instrumentation; the principal methods being potentiometric, photometric, conductometric, and high frequency.

The final meeting of the season, "Ladies Night" was held at Fordham University. This year, an afternoon paper entitled "The Determination of Oxygen in Inorganic and Organometallic Compounds" was presented by Mr. *M. Brandt*, Ethyl Corp., Detroit, Michigan. This was followed by a mixer and a dinner. The after dinner speaker was Rev. *Joseph J. Lynch*, S. J., Professor of Physics and Mathematics at Fordham University, New York City. Fr. *Lynch* is an internationally known Seismologist and chose for his topic a popular talk entitled "Fifty Years of Seismology at Fordham".

Since the Society was actively engaged in the organizing of the International Symposium on Microchemical Techniques, the regular annual symposium was omitted this year. The international symposium was held from August 13th to August 18th at the Pennsylvania State

University, University Park, Pennsylvania. The technical program consisted of a number of main introductory lectures and a full schedule of invited papers with emphasis on new methods and techniques or unique applications of microchemical or microanalytical interest. Papers were given by speakers from Argentina, Australia, Austria, Belgium, England, France, Germany, Hungary, India, Ireland, Israel, Japan, Poland, and Switzerland as well as from the United States of America. Inasmuch as this symposium was held in August, it was the first official activity of the Society for the 1961–1962 season and will be reported in detail at a later date.

Leo K. Yanowski
Fordham University
Historian, Metropolitan Microchemical Society

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie

Unter Bezugnahme auf die Ankündigung (Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 818) der im Rahmen der nächsten Hauptversammlung geplanten wissenschaftlichen photographischen Ausstellung unter dem Titel

„*Mikrochemie*"

wird mitgeteilt, daß der Termin der Hauptversammlung auf den 18. Mai 1962 verschoben und daß daher die Frist für die Einsendung der zur Ausstellung bestimmten Bilder bis zum 30. April 1962 verlängert wurde.

The Society for Analytical Chemistry

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p. m. on Saturday, 30th September, 1961, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool, 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *J. Markland*, B. Sc., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Some Analytical Problems in the Baking Industry", by *R. A. Knight*, B. Sc., F. R. I. C. (British Baking Industries Research Association).

In the food industry the analytical chemist is continually faced with new problems introduced by, for example, current and proposed food legislation and the use of new additives and processing aids. Analytical problems associated with food legislation were discussed with particular reference to preservatives, emulsifying agents and food colours used, or proposed for use, by the baking industry.

Food additives have also given rise to analytical problems and those resulting from the use of fungal enzymes by the baking industry were outlined.

Longer-standing problems, such as the determination of starch and the detection and determination of sugars were also briefly discussed.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry and the Glasgow Section of the Society of Chemical Industry was held at 7.15 p. m. on Friday, October 6th, 1961, in Room 24, the Royal College of Science and Technology, Glasgow. The Chair was taken by the Chairman of the Glasgow Section, Professor *J. Monteath Robertson*, M. A., Ph. D., D. Sc., F. R. S.

The subject of the meeting was "Pentaerythritol (PE)", and the following papers were presented and discussed:

"The Applications of PE", by *A. W. E. Staddon*, B. Sc. (read on his behalf by *R. S. McKee*, B. Sc., A. R. I. C., A. R. C. S. T.) (I. C. I. Ltd., Nobel Division, Stevenston, Ayrshire).

The reactions involved in the manufacture of PE and the origin of the various impurities found in commercial grades were briefly described.

An account was then given of the various types of paint resin in which PE can be used to advantage. The preparation of rosin esters from PE and glycerol was described and the advantages of the PE derivatives indicated.

The major outlet for PE is in oil-modified alkyds and the preparation of these resins by the two-stage alcoholysis process from triglyceride oil was discussed at some length. The effect of impurities in the PE on its reactivity and on the properties of the finished resins was also considered.

"Analysis of PE", by *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C. (I. C. I. Ltd., Nobel Division, Stevenston, Ayrshire).

Methods for the analysis of industrial pentaerythritol (PE) were discussed with reference to the relative values of hydroxyl determinations and determination of PE as the dibenzyl acetal complex. A novel application of gas chromatography to the determination of di-PE at a temperature of 300° C was described. Finally, some observations were given on the solubility in water and melting points of PE.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the North of England Section and Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry and the Modern Methods of Analysis Group of the Sheffield Metallurgical Association was held at 7 p. m. on Tuesday, October 10th, 1961, in the Conference Room of the British Iron and Steel Research Association. The Chair was taken by the Chairman of the Modern Methods of Analysis Group, Mr. *F. Goodbold*.

The following papers were presented and discussed:

"Application of Atomic Absorption Spectrophotometry to Metallurgical Analysis", by *W. T. Elwell*, F. R. I. C. (Imperial Chemical Industries Ltd., Metals Division).

A major problem in metallurgical analysis is the determination of an element in the presence of an overwhelming excess of another, usually the matrix element of the sample. Chemical procedures frequently involve either removal of the major constituent from the element to be determined, or concentration of the latter. Both procedures are often tedious and time-consuming, and not free from inherent shortcomings. Determinations of trace constituents made direct in the presence of the major constituent have advantages, and atomic absorption spectrophotometric methods are usually applied in this way.

After outlining a description of the equipment used in the author's laboratory, details were given of fundamental considerations in the development of analytical procedures using this relatively new analytical technique.

Examples were given to illustrate the relative simplicity and reliability of atomic absorption procedures when applied to the examination of ferrous and non-ferrous materials. Results obtained in this way were compared with comparable values obtained by conventional analytical procedures, particularly in relation to speed and accuracy.

"Some Interferences in Flame Photometry", by *M. S. W. Webb*, B. Pharm., F. P. S., F. R. I. C., and *P. C. Wildy*, B. Sc. (U. K. A. E. A., Woolwich).

Flame photometry is an attractive analytical technique which combines good precision and sensitivity. In common with all empirical methods meticulous care in standardisation is essential in order to obtain accurate results.

The types of interferences which arise in flame photometry were discussed together with means of overcoming them.

An improved versatile flame photometer of high sensitivity which incorporates an automatic background correction was described.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 4.0 p. m. on Friday, October 20th, 1961, in the Chemistry Department, The University, Aberdeen. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed.

"Stannous Acetate as a Primary Standard", by *W. Moser*, B. Sc., and *W. B. Simpson*, B. Sc. (Chemistry Dept., Aberdeen University).

The need for a pure, stable and readily soluble stannous tin compound was discussed. A comparison was given of five different sources of stannous tin. Results given show that stannous acetate, purified by vacuum sublimation, is a suitable primary standard in tin analysis.

"Some Seldom-Remembered Aspects of Analytical Technique", by *R. A. Chalmers*, B. Sc., Ph. D. (Chemistry Dept., Aberdeen University).

There are practically no channels of communication for discussion of minor sources of error, especially those that are conveniently forgotten. The information that exists is scattered over various texts, and attempts at publication in the learned journals are usually blocked by refusal to accept "text-book material". This communication was an attempt to rectify this state of affairs and draw attention to (or remind people of) such errors as those occurring in weight calibration instrument reading, dilution, desiccation, etc.

"The Analytical Chemistry of Technetium and Rhenium", by *R. J. Magee*, M. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Queen's University, Belfast).

Along with manganese, technetium and rhenium constitute group VII (a) of the periodic classification. Although rhenium was discovered in 1925 by *Noddack*, *Tacke*, and *Berg*, and technetium was first obtained in 1937 by *Perrier* and *Segré* through neutron bombardment of a molybdenum target, the analytical chemistry of the two elements remained comparatively unknown until recent years. In the present paper, aspect of the analytical chemistry of these two elements were presented, in particular, work with

reductants, such as bismuth amalgam. By this the 5-valent state of rhenium was established and the first satisfactory titrimetric method for the element developed. The use of bismuth amalgam and other reductants with technetium also produced the first non-radiochemical methods of detecting the element and led to new colorimetric methods for its determination.

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Compte rendu de la séance du mercredi 11 octobre 1961

La séance est ouverte à 17 h 30 sous la présidence de M. *P. Toinet*, Président de la Société de Chimie Industrielle.

Celui-ci donne la parole à M. *C. Duval*, Président du Groupe de la Chimie Analytique. M. *Duval* présente le programme de l'année à venir puis fait un résumé des manifestations qui se sont déroulées à Bordeaux du 2 au 5 octobre 1961 dans le domaine de la Chimie Analytique à l'occasion du XXXIIIème Congrès International de Chimie Industrielle.

M. *P. Toinet* félicite chaleureusement la lauréate du *Prix de Chimie Analytique 1961*, Mlle *Nicole Lendormy*, licenciée ès Sciences Physiques, élève au Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., et procède à la remise du parchemin.

Mlle *Lendormy*, après avoir remercié la Société de Chimie Industrielle, expose le travail qui lui a valu le prix, intitulé: «*Analyse qualitative et quantitative de l'eau dite de cristallisation*». Huit sulfates minéraux écrits jusqu'ici dans les traités et les manuels $MSO_4 \cdot H_2O$, où M est un métal bivalent, ont été préparés. Après chauffage dans la thermobalance, on s'est assuré qu'ils dégageaient tous, à température convenable, une molécule d'eau par molécule de $MSO_4 \cdot H_2O$ (analyse quantitative) mais la spectrophotométrie infrarouge, dans un domaine de 400 à 3300 cm^{-1} a montré qualitativement qu'il ne s'agissait pas d'eau de cristallisation. Cette eau qui se dégage à température appropriée, n'existe pas dans l'hydrate; elle se forme au cours d'une réaction à l'état solide entre groupements OH décelés par spectrophotométrie infrarouge (analyse qualitative); du fait que ces sulfates ne présentent pas de réactions alcalines, ces groupes sont nécessairement dissimulés et fixés à l'atome de soufre. Autrement dit, les sulfates considérés ne sont pas des sels de l'acide sulfurique H_2SO_4 comme on le croyait jusqu'ici, mais des sels d'un acide voisin parfaitement isolé depuis longtemps: l'acide mésosulfurique H_4SO_5. Une étude semblable sur la schönite de nickel et de potassium a montré qu'on pouvait lui attribuer la formule complexe $K_2[Ni(H_4SO_6)_2(H_2O)_2]$.

Mlle *Lendormy* est vivement applaudie. Le Président donne ensuite la parole à Mlle *Mireille Harmelin*, attachée de recherche au C. N. R. S. et Secrétaire du Groupe, pour faire un exposé sur les *titrages thermométriques*.

Un titrage thermométrique consiste à observer les changements de température d'une solution thermiquement isolée dans laquelle on verse un réactif titré maintenu à température constante. Les courbes obtenues en portant les variations de la température de la solution en fonction du volume de réactif montrent des changements de pente pour chaque point d'équivalence. On mesure les variations de la température soit avec un thermomètre au $^1/_{100}°$ soit avec un thermistor et un potentiomètre enregistreur. On a réalisé de cette manière le titrage de quelques acides faibles mono-

protoniques (par exemple l'acide acétique) dans le domaine des concentrations allant de 10^{-3} à 10^{-1} *N* avec une précision de 1% (*Jordan* et coll.), caractériser et doser quelques acides solides de Lewis en opérant dans le dioxane et l'acétate d'éthyle (*Trambouze*). En utilisant l'EDTA comme réactif on peut doser les ions bivalents: Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} et Mg^{2+}. Grâce à la valeur convenable des chaleurs de réaction, on réalise le dosage simultané de Ca^{2+} et de Mg^{2+} en solution $5 \cdot 10^{-3}$ *M* avec une précision de 0,4% en prenant l'EDTA comme réactif (*Jordan* et *Alleman*) ou l'oxalate d'ammonium. La méthode permet aussi le dosage par argentimétrie des chlorures et du chromate de potassium, dans le domaine de concentration de $8 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ mole par litre dans l'eutectique fondu (158° C) nitrate de lithium-nitrate de potassium, avec une précision de 1,5%.

Le texte intégral des deux communications paraîtra dans un prochain numéro de «Chimie Analytique».

La séance est levée à 18 h 45.

Buchbesprechungen

Monographs on the Radiochemistry of Elements*

Die hier angeführten weiteren Bändchen sind erschienen und können von „The Office of Technical Services — Department of Commerce — Washington 25, D. C. — U. S. A." bestellt werden:

NAS-NS-3030, *The Radiochemistry of Selenium*, 38 Seiten, $ 0,50. Autor: *G. W. Leddicotte*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

NAS-NS-3031, *The Radiochemistry of the Transcurium Elements*, 35 Seiten. $ 0,50. Autor: *G. H. Higgins*, Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California.

NAS-NS-3032, *The Radiochemistry of Aluminum and Gallium*, 48 Seiten, $ 0,50. Autor: *J. E. Lewis*, Aluminum Company of America, Alcoa Research Laboratories, Physical Chemistry Division, New Kensington, Pennsylvania.

NAS-NS-3033, *The Radiochemistry of Antimony*, 54 Seiten, $ 0,50. Autor: *W. J. Maeck*, Phillips Petroleum Company, Atomic Energy Division, Idaho Falls, Idaho.

NAS-NS-3034, *The Radiochemistry of Titanium*, 23 Seiten, $ 0,50. Autor: *C. K. Kim*, Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan.

NAS-NS-3035, *The Radiochemistry of Cesium*, 68 Seiten, $ 0,75. Autoren: *H. L. Finston* und *M. T. Kinsley*, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York.

NAS-NS-3036, *The Radiochemistry of Gold*, 34 Seiten, $ 0,50. Autoren: *J. F. Emery* und *G. W. Leddicotte*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

NAS-NS-3038, *The Radiochemistry of Tellurium*, 42 Seiten, $ 0,50. Autor: *G. W. Leddicotte*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee.

Nuclear Science Series betreffend Radiochemical Techniques:

NAS-NS-3101, *Liquid-Liquid Extraction with High-molecular-weight Amines*, 83 Seiten, $ 1,00. Autor: *F. L. Moore*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

---

* Siehe Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 484, 623; **1961**, 164, 686.

NAS-NS-3102, *Separations by Solvent Extraction with Tri-n-octylphosphine Oxide*, 56 Seiten, $ 0,75. Autoren: *J. C. White* und *W. J. Ross*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

NAS-NS-3103, *Low-level Radiochemical Separations*, 34 Seiten, $ 0,50. Autor: *T. T. Sugihara*, Jeppson Laboratory, Clark University, Worcester, Massachusetts.

NAS-NS-3037, *The Radiochemistry of Polonium*, 68 Seiten, $ 0,75. Autor: *P. E. Figgins*, Mound Laboratory, Miamisburg, Ohio.

NAS-NS-3039, *The Radiochemistry of Niobium and Tantalum*, 57 Seiten, $ 0,75. Autor: *E. P. Steinberg*, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von *L. Zechmeister*. Bd. 15 (1958), 244 S., 81 Abb. Geb. DM 41, –; Bd. 16 (1958), 226 S., 27 Abb. Geb. DM 40,—; Bd. 17 (1959), 515 S., 57 Abb. Geb. DM 83,10; Bd. 18 (1960), 600 S., 65 Abb. Geb. DM 103, . Wien: Springer-Verlag.

Überblickt man die je neun Abhandlungen, die von 1958 (hier auf zwei Bände verteilt) bis 1960 herausgekommen sind, so gewinnt man nicht nur einen überaus befriedigenden Eindruck von den Leistungen der im wesentlichen experimentellen Naturstoffchemie, sondern man erhält auch zahlreiche Anregungen für verbindende Gedankengänge und Nutzanwendungen, sei es im rein chemischen Gebiet, sei es im Sektor der biologischen Wissenschaften. Die dargebotenen Berichte erweisen sich in gleicher Weise als nützlich, wenn ein nur beiläufiger Überblick angestrebt wird, wie wenn sie sorgfältig zur Orientierung über den gegenwärtigen Stand eines der behandelten Ausschnitte durchstudiert werden. Wir finden hier neben Fortschrittsberichten über bereits früher behandelte Körperklassen (z. B. im Vitaminbereich, Catechine, Flavane, Carotinoide — diese auf zwei Bände verteilt) auch Abhandlungen über neuere oder seltener behandelte Stofftypen, z. B. biologisch wichtige Guanidine, Farbstoffe im Gefieder der Vögel, Calebassencurare, Gibberelline, Nitroverbindungen, oder über mit Heranziehung neuerer Methodik durchgeführte Untersuchungen *(Crowfoot-Hodgkin)* usw. Eine sorgfältige Abstimmung der zum Teil ineinandergreifenden Referate vermeidet Wiederholungen, anderseits wird aber auch darauf geachtet, daß nicht gewisse Arbeiten zwischen zwei Referaten ganz unbeachtet bleiben. Die Zielsetzung der „Fortschritte" wurde in letzter Zeit merklich erweitert, so finden wir — auf zwei Bände verteilt - die Elektronengastheorie der natürlichen und synthetischen Farbstoffe, Sedimentationsanalyse und ihre Anwendung auf die Biochemie, das immunologische Verhalten der Kohlenhydrate, biochemische Aspekte der Pflanzenkrankheiten, Paläobiochemie usw.

Wie immer sind die beteiligten Autoren maßgebende Fachmänner der jeweiligen Gebiete, so daß, wie gewohnt, abgerundete, aussagereiche und kritische Zusammenfassungen entstanden sind, deren Wert also nicht nur in ihrer Vollständigkeit ruht. Die Ausstattung der Bände ist vorzüglich — auch dies eine traditionelle Gepflogenheit; die Herstellung erfolgte trotz des mehrsprachigen Satzes so sorgfältig, daß kein Druckfehler gefunden wurde.

F. Kuffner-Wien

Mikrochimica Acta 1961

Sachregister — Subject Index — Table des matières

Qual. = Qualitative Reaktionen — Qualitative Reactions — Réactions qualitatives.
Grav. = Gravimetrie — Gravimetric Analysis — Analyse gravimétrique.
Vol. = Maßanalyse — Volumetric Analysis — Analyse volumétrique.
Chrom. = Chromatographie — Chromatographic Analysis — Analyse chromatographique.
Kol. = Kolorimetrie, Photometrie, Spektrophotometrie — Colorimetric, Photometric, Spectrophotometric Analysis — Colorimétrie, Photométrie, Spectrophotométrie.
El. = Elektrochemische Methoden — Electrochemical Methods — Méthodes électrochimiques.
Krist. = Kristallographie — Cristallography — Cristallographie.
Spektr. = Spektralanalyse — Spectral Analysis — Analyse spectrale.
App. = Apparatives — Apparatus — Appareilles.
Div. = Diverses — Miscellanous — Divers.

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Acides arsiniques, aliphatiques — Acides Arsoniques, aliphatiques	595									582
Acides arylsulfiniques	595									
Acides carboxyliques				415						
Acide di-n butylarsinique										860
Acides gras de C_4—C_{14}				65						
Acides isomères				467						
Aerosole — Aérosols	550						550			
Alcaloïdes — Alkaloide Alkaloids				444						
Amino-acides — Amino acids — Aminosäuren				555						
p-Aminophénol(e)					26					
Analyse de traces										901
Analyse, anorganische qualitative — Analyse, inorganique qualitative Analysis, inorganic qualitative	88 214									
Appareil ébulliométrique									949	
Arsinic acids, aliphatic Arsinsäuren, aliphatische										582
Arsonic acids, aliphatic Arsonsäuren, aliphatische										582
Arylsulfinic acids Arylsulfinsäuren	595									

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
As			169							
			181							
			186							
Ba	529									
p-Benzochinhydron										
p-Benzoquinhydrone						323				
p-Benzochinon										
p-Benzoquinone						323				
p-Benzohydrochinon										
p-Benzohydroquinone						323				
Bi					787	314				
Book reviews										164
										359
										518
										686
										830
										985
Br	874	854	449			73				521
			472			420				
			543							
			866							
Buchbesprechungen										164
										359
										518
										686
										830
										985
Di-n Butylarsinic acid										
Di-n-Butylarsinsäure										860
C									576	370
									704	521
										693
										777
Carbazole(s)					505					
Carbohydrates					968					
Carbonsäuren — Carboxylic										
acids				415						
				467						
Carbonyl compounds, aliphatic — Carbonylverbindungen, aliphatische				333						
Ca	529									
Cd						314				
Chlorate de potassium								484		
Cl	874	854	449			73				521
			472			420				
			543							
			866							
pCl						770			770	
Co	650	647			390			319		41

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Co										289
										901
Communications										158
										348
										517
										667
										819
										979
Contaminations of atmosphere — Contaminations de l'atmosphère										927
Composés carbonylés, aliphatiques				333						
Composés non saturés			105							
Cu		571			154	314		319		
					741					
					787					
Dérivés du carbazole					505					
Dérivés purique										
Dérivés pyrimidiques	11									
N,N-Dialcoylanilines										
N,N-Dialkylaniline(s)					505					
Diphénylamine(s)					505					
Extraktion									515	
F	361									
Fe					154	92		319		
					217	314				
Fatty acids C_4—C_{14}										
Fettsäuren C_4—C_{14}				65						
Filtration sur gel										296
Flame photometry										
Flammenphotometrie									689	436
Four à bâtonnet									140	
									145	
									149	
Furan-2,5-dicarboxylic acid, Furandicarbonsäure		75					75			
Gamma-Spektrometrie										
Gamma spectrometry										884
Gasometrie									811	
Gel-Filtration										296
Groupements méthoxyliques			408							
Groupes C-méthylés			654							
Groupes O-méthylés			738							
Groupes oxéthyles			801							
H									576	370

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
H									704	521
										693
										777
p_H						770			770	
Hydrazin(e)					5					
Hydrohalides, organic										
Hydrohalogenide, organische			401							
2'-Hydroxychalcone(s)	206				206					
I	874	854	472		710	420				
			543							
			590							
In										806
Ions métalliques	361					420				366
Isomeric acids				467						
J	874	854	472		710	420				521
			543							
			590							
K			644		129					
Kaliumchlorat								484		
Kohlehydrate				968						
Li			732							
Livres, revues										164
										359
										518
										686
										830
										985
$M_2[FeX_5(H_2O_2)]$								498		
Metallionen — Metal ions	361					420				366
	366									
Méthode à four annulaire	245									191
	366									
	874									
Methoxylgruppen										
Methoxyl groups					408					
C-Methylgruppen										
C-Methyl groups			654							
O-Methylgruppen										
O-Methyl groups			738							
Mg	512				721			268		
								277		
Micro ebulliometer										
Mikroebulliometer									749	
Microchemistry — Microchimie — Mikrochemie										343

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Microdétermination du poid moléculaire						457				
Microslide Ring Dishes									664	
Mitteilungen										158
										348
										517
										667
										819
										979
Mo					564					
Molecular weight Molekulargewicht						457				
N	874								431	
									576	
β-Naphthol — β-Naphtol					614					
NH_4					129					
Ni		571			390	314		319		
Nitrit(e)	891									
Nitrosamine(s), aromatic Nitrosamine, aromatische	891									
O		606	46						796	833
17-β-Oestradiol				634						
Oestron(e)				634						
16 α, 17 β-Oestriol				634						
Oxyäthylengruppen Oxyethylen groups			801							
P	735		70							
Papierchromatographie									816	
Pb	701					314	923			
Phenole — Phénols				467						
p-Phenylendiamin(e)	1									
Photométrie à flamme									689	436
Polyethylene glycols Polyéthylèneglycols Polyäthylenglykole				96						
Potassium chlorate								484		
Purinderivate — Purine derivates	11									
Pyridoxol						754				
Pyrimidinderivate Pyrimidine derivatives	11									
Rb			729							
Ringofenmethode Ring oven method	245 366 874									191

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Rod furnace									140	
									145	
									149	
Ru	1									
S	874		472							
Sb										762
										806
Se						250				
Si					82					
					134					
					227					
Sn										806
Spurenanalyse										901
Sr	529									
Stabofen									140	
									145	
									149	
Sucres réducteurs										
Sugars, reducing	37			37						
Tetraphenylborate										
Tetraphenylboration										
Tétraphenylborure								32		
Th	245				537					59
					880					
Ti					262					
Tocopherole — Tocophérols				308						
Trace analysis										901
Tropaalcaloïdes										
Tropaalkaloide										
Tropaalkaloids				283						
U					537	235				
Ungesättigte Verbindungen										
Unsaturated compounds			105							
V					599			319		
Verunreinigungen der										
Atmosphäre										927
Zn		571				314				487
										914
Zucker, reduzierende	37			37						

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52.